THÈSE

présentée

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain BOURDON

Sujet : DETERMINATION AUTOCOHERENTE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE SEMICONDUCTEURS LAMELLAIRES III-VI

Soutenue le 15 Juin 1983 devant le Jury composé de :

MM. J. MATTLER — Président

A. HERPIN
M. HULIN
C. MARTI
A. RIMSKY
K. KUNC

— Examinateurs

THÈSE

présentée

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain BOURDON

Sujet : DETERMINATION AUTOCOHERENTE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE SEMICONDUCTEURS LAMELLAIRES III-VI

Soutenue le 15 Juin 1983 devant le Jury composé de :

MM.	J. MATTLER	Président
	A. HERPIN	Examinateurs
	M. HULIN	
	C. MARTI	
	A. RIMSKY	
	K. KUNC	

Remerciements

Ce mémoire rend compte d'un travail fait au Laboratoire de Luminescence, devenu Laboratoire d'Optique de la Matière Condensée, dirigé alors par Monsieur le Professeur Mattler. Je le remercie de m'y avoir accueilli.

Je remercie Monsieur Duran, Maitre de Recherche, qui lui a succédé, de m'avoir convaincu de mettre un point final à ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Marti qui a suivi avec attention les différentes étapes de mon travail.

Messieurs les Professeurs Hulin et Herpin et Messieurs Rimsky et Kunc, Maitres de Recherche ont bien voulu lire ce mémoire et faire partie du jury ce dont je les remercie vivement.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Geoffroy, Gélineau, Boulanger et Naud d'avoir su écouter amicalement mes nombreuses questions et y répondre !

Je remercie aussi Madame Gouy pour l'aide qu'elle m'a apportée en informatique.

Mes remerciements vont aussi à Mesdames Giroud, Crespin et Boudon, Mademoiselle Duquesne ainsi qu'à Monsieur Lanuza qui ont contribué à la présentation finale de ce mémoire.

Ce travail a été endeuillé par la disparition de Monsieur Antonio dont la gentillesse égayait le centre de calcul de 1'IN2P3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0019

TABLE DES MATIERES

pages

Introduction

Chapitre I Structure cristalline des chalcogénures lamellaires de type III-VI 1

1) Introduction 5
2) Structure des feuillets en sandwich et rôle des électrons d 6
3) Structure tridimentionnelle et empilement des feuillets 13

Chapitre II Calculs autocohérents et densité électronique

A) Introduction 20

1) Modèle à un électron, choix d'un formalisme 20
2) Méthode et modalités de calcul 22

B) Formalisme de la densité locale 24

1) L'énergie de l'état fondamental comme fonctionnelle de la densité électronique 24
2) Potentiel d'échange - corrélation 26
3) Potentiel local d'échange - corrélation 28

C) Méthode proposée 30

1) Choix de la méthode 30
2) Convergence d'un calcul itératif basé sur une densité électronique 35
3) Problèmes dûs à la finitude de la base 40

pages

D) Modalités de calcul 48

1) Conduite générale des calculs 48

2) Composantes de Fourier du potentiel 55

3) Equation aux valeurs propres sur une base non orthonormée 60

4) Détermination de l'hamiltonien en début d'itération 66

5) Effets de spin 69

6) Détermination des grandeurs mesurables 73

7) Organigramme des calculs faits à l'ordinateur 76

Chapitre III Résultats des calculs autocohérents, comparaison avec les données expérimentales

A) Bilan de la méthode autocohérente 79

1) Dimension de la sous-base d'ondes planes 79

2) Fonction de coupure 80

3) Base de fonctions atomiques 80

4) Convergence de l'itération 81

B) Présentation globale des structures de bandes 82

1) Zone de Brillouin et symétrie des bandes 82

2) Description des structures de bandes 85

3) Etats d du gallium 94

4) Densité d'états occupés, comparaison avec les mesures de photoémission électronique 96

C) Etats entourant la bande interdite 103

1) Gaps direct et indirect 103

2) Nature et forme des bandes, masses effectives 104

3) Transitions fondamentales 108

D) Propriétés diélectriques 109

1) Transitions électroniques et permittivité $\varepsilon(\omega)$ 109

2) Permittivité statique $\varepsilon(q)$ 115

E) Densité électronique 116

1) Liaison chimique et charges effectives 116

2) Comparaison avec les mesures de diffraction X 121

Conclusion 123

APPENDICE A

Compléments pour l'utilisation de la théorie des groupes

Introduction A1

I) Base standard de combinaisons de fonction atomiques A4

II) Base standard de combinaisons d'ondes planes A21

III) Recouvrement d'une combinaison symétrisée d'ondes planes et d'une combinaison symétrisée de fonctions atomiques A29

IV) Densité électronique A35

V) Opérateurs non invariants par rapport aux opérations du groupe : P et $\ell.s$ A47

VI) Coefficients de couplage pour les groupes finis, Théorème de Wigner-Eckart A62

VII) Matrices des représentations irréductibles de groupes finis, permutation phasées A77

VIII) Valeurs moyennes de fonctions sur la zone de Brillouin A88

1) Cas des fonctions à variations lentes, points spéciaux de Chadi et Cohen A88

2) Cas de fonctions formées à partir de distributions de Dirac A91

APPENDICE B

Hamiltonien autocohérent sur une base non orthonormée

Introduction

1) Equation aux valeurs propres, hamiltonien équivalent B1

2) Cas où un sous-espace de & possède une base orthonormée B4

3) Projection orthogonale d'un vecteur propre de H dans le sous-espace des ondes planes B6

4) Hamiltonien autocohérent équivalent B8

Bibliographie.

INTRODUCTION

Pourquoi proposer un nouveau modèle pour la structure électronique de semi-conducteurs lamellaires de type III-VI ? A lire la littérature concernant ces corps, la mode semble être passée d'en étudier les propriétés.

Les structures de bandes elles mêmes ne font plus recette. Pourquoi ? Les premiers modèles rendaient compte des résultats expérimentaux de l'époque de manière plutôt satisfaisante et le public s'est lassé des nombreux raffinements théoriques accompagnés de sigles hermétiques.

Sont alors arrivées des techniques expérimentales décourageantes pour le théoricien (photoémission électronique angulaire, densité électronique obtenue par diffraction de rayons X , etc.). Elles fournissent directement des résultats que l'on croyait auparavant être du domaine réservé au calcul.

Cette masse nouvelle de renseignements lance un défi à ceux qui croient que les lois générales de la physique suffisent à

déterminer les propriétés d'un système bien défini. Il est vain de prétendre proposer autre chose qu'un modèle. Il nous semble cependant, qu'une meilleure adéquation des résultats théoriques et expérimentaux s'obtiendra, non par un raffinement des modèles antérieurs, mais par leur abandon partiel. La modélisation classique d'un solide consiste à transposer les propriétés des atomes d'un système à un autre. L'idéal serait de prendre le système comme un tout à redéterminer entièrement, mais cela exigerait une masse de calculs beaucoup trop importante. Nous proposons une solution intermédiaire qui consiste à bien distinguer ce qui est transposable de ce qui ne l'est pas. L'analyse de la structure cristalline peut fournir des indications pour l'élaboration de ce modèle.

Dans les composés de type III-VI , les valences des constituants ne sont pas complémentaires à huit, par définition. La présence d'un électron supplémentaire impose une structure lamellaire. La lamelle élémentaire, ou feuillet, a la structure d'un sandwich dans lequel la tranche centrale est faite de ponts transversaux métal-métal. Ces ponts correspondent-ils à une liaison métallique ou à une liaison covalente ? Nous verrons de plus que les électrons internes du métal semblent prendre part à cette liaison, ce qui est peu courant. Les lamellaires III-VI ne sont

pas des sels ordinaires dans lesquels les cations ont toujours des anions pour plus proches voisins. La détermination des bandes d'énergie entourant la bande interdite ne peut être aussi simple qu'avec les composés II-VI ou III-V .

La méthode proposée pour déterminer l'état électronique fondamental de ces semi-conducteurs lamellaires doit être autocohérente si l'on veut traiter le système comme un tout. De plus, le rôle des électrons internes ne peut être ignoré, puisqu'ils participent à ce tout, mais sont traitement doit être plus simple que celui des électrons de valence. Le Formalisme de la Densité Locale nous a semblé le cadre le plus simple d'emploi et un des plus convaincants. Les effets de spin doivent être pris en compte, surtout pour déterminer avec précision les forces d'oscillateur des transitions fondamentales.

Le travail n'est envisageable qu'avec des moyens mathématiques et numériques suffisants. Les propriétés de symétrie du cristal y sont utilisées systématiquement. Leur emploi, qui est présenté dans le long appendice A , est fait dans l'optique d'une utilisation optimale de l'ordinateur : les expressions sont factorisées au maximum pour éviter les calculs numériques redondants.

A la fin de ce mémoire nous comparons nos résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes et, bien entendu, aux données expérimentales.

CHAPITRE I

STRUCTURE CRISTALLINE DES CHALCOGENURES LAMELLAIRES DE TYPE III-VI

1) Introduction.

Les propriétés mécaniques de nombreux cristaux présentent une anisotropie telle qu'ils ne se clivent que parallèlement à une seule direction de plan. Ce"clivage" se fait souvent par arrachement de lamelles plutôt que par choc, un peu comme on pèle un oignon. Il existe une lamelle d'épaisseur minimale, appelée feuillet, qui constitue le "motif" (infini dans deux dimensions et fini dans la troisième) du cristal. Le feuillet est lui-même un cristal bidimensionnel. Par empilement de feuillets identiques, dont l'orientation et le décalage longitudinal peuvent varier périodiquement en fonction du numéro de la strate, on reconstitue la structure cristalline.

Le terme "couche" ne sera employé que lorsqu'on précisera la constitution interne du feuillet. En littérature anglo-saxonne le même mot "layer" est utilisé par les trois notions de lamelle, de feuillet et de couche, semble-t-il.

La plupart des lamellaires se range dans une des catégories suivantes :

- Halogémures de métaux de transition ou d'éléments des groupes II, IV et V .

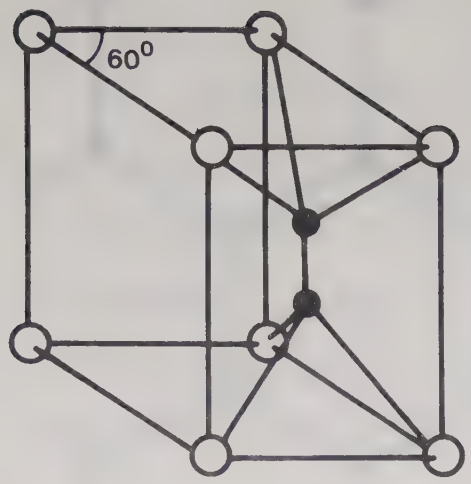
- Chalcogénures de métaux de transition ou d'éléments des groupes III, IV et V .
- Hydroxides métalliques
- Micas
- Graphite

Le feuillet de la plupart de ces corps a souvent la structure d'un sandwich : une "couche" plus ou moins épaisse de cations entre deux couches d'anions (OH^-, halogène ou chalcogène).

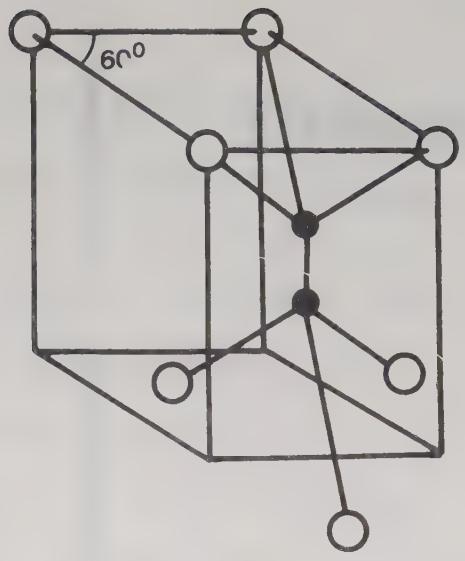
Les micas et certains hydroxides ont des feuillets de structure plus complexe. Le graphite semble une exception dans cette liste de lamellaires : son feuillet n'a qu'un atome d'épaisseur, ce n'est pas un composé mais il s'avèrera intéressant pour comprendre la structure des corps en sandwich.

2) Stucture des feuillets en sandwich et rôle des électrons d

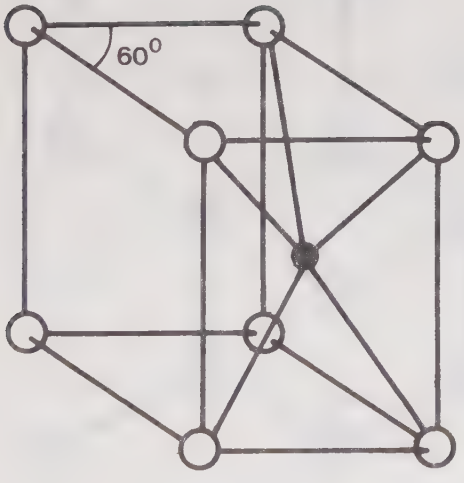
Les seuls chalcogénures de type III-VI connus sont Ga S, Ga Se, In Se, Ga Te . Les trois premiers ont des feuillets en sandwich de même structure (fig 1 a), à de faibles distorsions près (pour In Se) qui s'expliquent par leur empilement (cf infra). Ga Te est bien un lamellaire mais la structure de son feuillet est bien plus complexe /1/ ; on y reconnait bien des motifs voisins de ceux de la figure (1 a) mais agencés de plusieurs manières. La maille élémentaire de ce cristal contient un grand nombre d'atomes indépendants ce qui rend le calcul des propriétés électroniques impossible en l'état actuel de la technique.



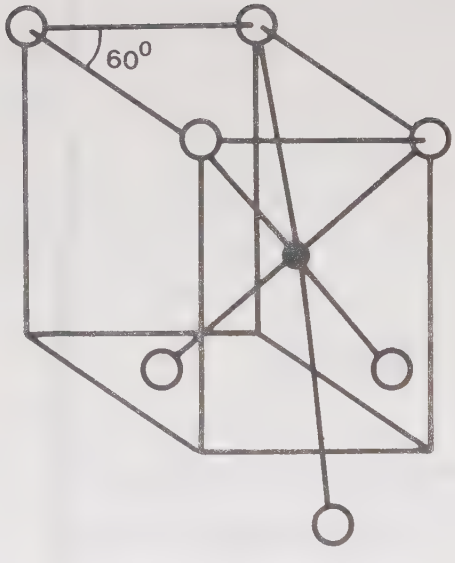
a/ Ga S
Ga Se
In Se



d/ Structure non observée



b/ TiS_2



c/ MoS_2

○ Anion
● Cation

Figure 1 - Maille élémentaire de feuillets en sandwich

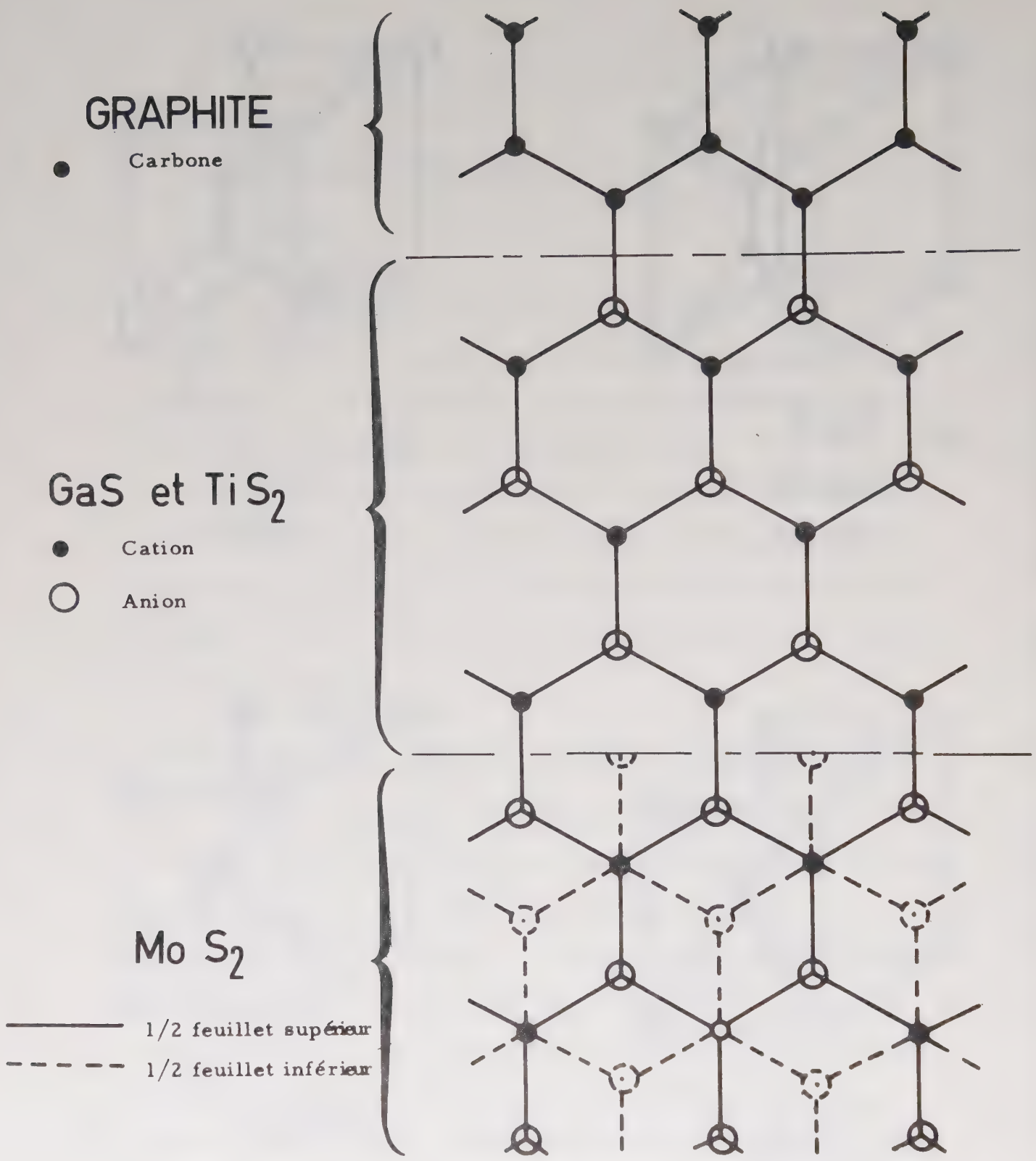


Figure 2 - Réseau en nid d'abeille de différents lamellaires

Seules seront donc présentées les structures de Ga S, Ga Se et In Se et ceci en parallèle avec celles de trois autres lamellaires typiques : graphite, $Ti S_2$ (fig 1 b) et $Mo S_2$ (fig 1 c). Sur ces trois figures on voit que l'axe vectical c passant par les cations est un axe de symétrie C_{3v} ; par contre, si dans les deux premières le plan médian horizontal est un plan de symétrie, ce n'est pas le cas pour $Mo S_2$ où le cation est un centre d'inversion.

Si l'on projette parallèlement à c ces trois feuillets à côté de celui du graphite (fig 2) , on voit que, dans Ga S et $Ti S_2$, les cations et les anions occupent alternativement les noeuds du réseau en nid d'abeille du carbone. C'est aussi vrai pour $Mo S_2$ en considérant que les deux demi-feuillets sont issus de deux réseaux de graphite différents. La figure 2 suggère une sorte de progression dans ces structures:

- Le feuillet de graphite est plan.
- Celui de Ga S est la superposition de deux réseaux hexagonaux "pincés" par une forte liaison intermétallique transversale. Les cations sont alors liés à quatre atomes.
- On passe ensuite à $Ti S_2$ en fusionnant deux cations en un seul, qui acquiert alors une coordination d'ordre 6 .
- On ne peut passer de la structure de $Ti S_2$ à celle de $Mo S_2$ d'une manière continue. Le demi-feuillet inférieur doit effectuer un demi-tour autour d'un axe vertical passant par un cation. Cette opération laisse invariant l'ensemble des cations ainsi que leur ordre de coordination. Leur site est alors approximativement de symétrie octaèdrique.

Pourquoi les chalcogénures (Ga S, Ga Se ou In Se) n'ont ils qu'une seule structure de feuillet en sandwich, alors que les dichalcogénures ($Ti S_2$ et $Mo S_2$) en possèdent deux ?

On pourrait en effet envisager pour Ga S un feuillet dans lequel le point milieu de la liaison intermétallique serait un centre d'inversion (fig 1 d), ce qui donnerait une projection horizontale analogue à celle de $Mo S_2$ plutôt qu'à celle de $Ti S_2$, (cf figure 2). Les deux configurations (la mesurée et l'imaginée) semblent avoir des énergies de formation proches car les interactions entre premiers et deuxièmes voisins y paraissent identiques ; et pourtant elles ne sont pas égales.

Pour tenir compte de forces à plus longue portée, on peut comparer les énergies électrostatiques des deux structures (empilements compris) à partir d'un modèle de charges ponctuelles. Il est illusoire de vouloir calculer la différence d'énergie de Madelung des deux structures car le signe du résultat dépendrait trop des paramètres choisis pour chacune d'elles. De prime abord, on est tenté de dire que l'énergie électrostatique de la structure à centre d'inversion est la plus basse puisque les atomes de chalcogène, chargés négativement, n'y sont plus en vis-à-vis. Cette intuition est confirmée par l'examen des différents dichalcogénures de métaux de transition (cf Gamble /2/). En effet si pour chacun de ces corps, on trace le graphe du rapport des rayons ioniques en fonction du degré d'ionisation, on voit que les deux structures de feuillet y apparaissent en des zones différentes, séparées

par une courbe de "changement de phase" ; la structure à centre d'inversion apparait bien dans la zone à forte ionisation du diagramme.

Il faut trouver l'interaction qui, malgré la répulsion électrostatique, favorise la structure de feuillet à plan médian de symétrie. Nous proposons un mécanisme basé sur la présence d'électrons d dans les couches internes des cations ; sa présentation suivra qualitativement le cheminement d'un calcul de perturbation. Les deux couches de chalcogènes créent chacune un potentiel de symétrie C_{3v} sur les cations. Si ℓ_z est quantifié selon l'axe c , les états $|m>$ du métal ne sont couplés par ces potentiels que si $m' - m = 3K$ (K entier). Les termes pour lesquels $m' = m$, ne peuvent favoriser l'une ou l'autre des structures car ils ne dépendent pas de l'orientation des deux sous-feuillets. Les autres termes n'apparaissent que si l'on tient compte des fonctions de moment cinétique ℓ supérieur ou égal à 2 et leur amplitude est maximale si les deux perturbations sont "en phase", c'est-à-dire si le feuillet a un plan de symétrie médian. Ce mécanisme suffit à expliquer la structure des feuillets de dichalcogénure de métaux de transition dans lesquels la couche d est incomplète.

Pour Ga S, Ga Se et In Se l'analyse est insuffisante car les couches d internes du gallium et de l'indium sont complètes et leur contribution totale serait nulle si elles étaient considérées isolément. La structure à plan médian de symétrie n'est favorisée

que si l'on ne néglige pas le couplage entre fonctions externes (s et p) et fonctions d (internes ou d'état excité),ce qui est inhabituel. Cette interaction est sans doute très fortement amplifiée par l'apparition d'une résistance à la torsion du pont métal-métal. En effet, sous l'influence combinée des contributions d et des potentiels à symétrie C_{3v} , l'état électronique des cations a perdu de son isotropie ce qui se répercute sur leur interaction (potentiel et recouvrement).

L'idée du blocage de l'axe intermétallique nous a été suggérée par un article de vulgarisation de la Recherche /3/ sur la liaison quadruple dans l'ion $(Re_2\ C\ \ell_8)^{2-}$.

Pour avoir la preuve a contrario du rôle des états d , nous avons recherché si $A\ell S$, $A\ell Se$ ou $A\ell Te$ formaient des cristaux lamellaires à centre d'inversion. Aucun de ces corps ne semble avoir été observé sous quelque forme que ce soit. Seraient ils instables ? Les atomes d'aluminium peuvent pourtant avoir une coordination d'ordre élevé, comme dans la gibbsite qui est une forme lamellaire de $A\ell(OH_3)$. Par contre, nous n'avons pas trouvé de lamellaire à pont métal-métal formé avec l'aluminium. Cette absence est surprenante ; ou bien, dans un lamellaire, une liaison intermétallique ne peut-elle apparaitre qu'entre métaux de numéro atomique élevé ? Dans ce cas, serait-ce un effet de taille, ou bien les électrons d d'une couche complète joueraient-ils un rôle encore plus important que celui présenté plus haut ?

3) Structure tridimensionnelle et empilements de feuillets

a) Propriétés externes des feuillets

Avant d'aborder la structure des composés III-VI , il est utile de donner quelques propriétés externes générales de feuillets :

- le moment dipolaire électrique d'une maille élémentaire de feuillet n'a pas de composante suivant l'axe c (parmi les opérations qui laissent le feuillet invariant, il existe souvent au moins un retournement, inversion ou symétrie par rapport au plan médian) . De légers moments peuvent cependant apparaître par distorsion lors de l'empilement.

- On peut considérer les feuillets comme des molécules infinies bidimensionnelles sans liaison pendante vers l'extérieur. Ces deux propriétés interdisent à la liaison interfeuillet d'être forte, ce qui a souvent fait écrire qu'elle était due à des forces de Van der Waals.

- Il semble que, au point de vue chimique ou structurel, les lamellaires ne soient formés que d'une seule sorte de feuillet. Ce fait ne semble pas être, a priori, une nécessité thermodynamique, mais la reproduction d'un type unique de feuillet est sans doute favorisée par la croissance de cristaux autour de dislocations en vis.

- Les anions de chacune des deux couches externes sont très souvent répartis aux noeuds d'un réseau hexagonal, sans les occuper tous obligatoirement, ce qui accroît la compacité de l'empilement.

b) Chalcogénures III-VI

Les premières déterminations de structure cristalline de Ga S, Ga Se et In Se par diffraction de rayons X étaient contradictoires

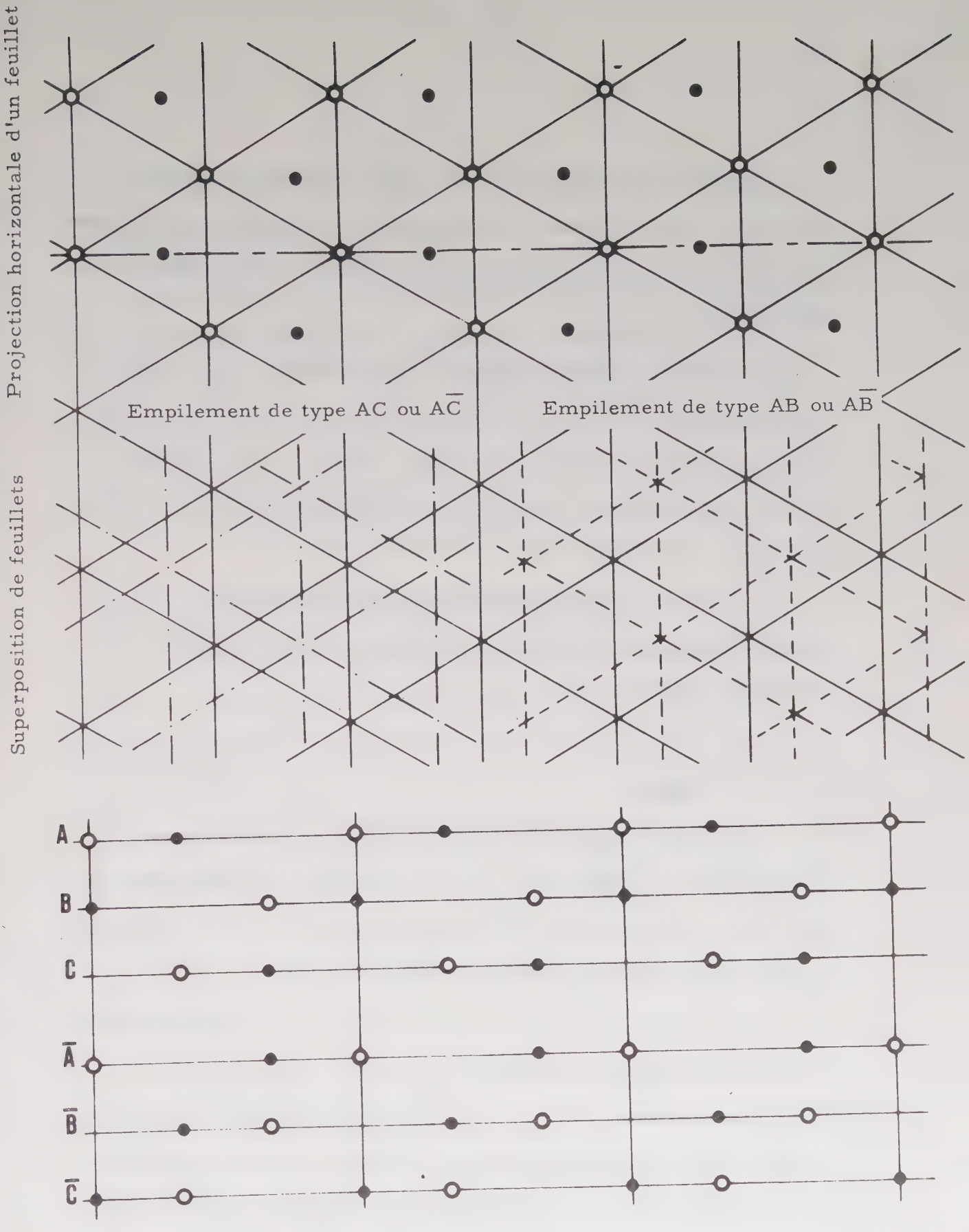
car, dans l'une d'entre elles, la constitution du feuillet était même non comprise /4/5/6/ . Les structures cristallines sont maintenant bien établies et c'est sur le polytypisme d'empilement que portent les études récentes. Avant d'aborder les particularités de chacun des trois corps, il est utile de répertorier les différentes possibilités géométriques d'empilement compact de deux feuillets.

Examinons, sur la figure 3 , la projection horizontale d'un feuillet. Les anions occupent tous les sommets de triangles équilatéraux. Ce sont les noeuds du réseau hexagonal plan. Le centre d'un triangle sur deux est occupé par un cation (fig 3 a) . Les anions et les cations sont situés sur les médianes des triangles. Réciproquement,la donnée des projections de positions atomiques sur une seule médiane suffit à reconstituer tout le feuillet de symétrie D_{3h}.

Si deux feuillets sont empilés de manière compacte, leur anions se retrouvent, en projection, au centre des triangles équilatéraux du feuillet adjacent, c'est-à-dire sur une médiane ; Un centre sur deux est occupé. L'ensemble des médianes est donc invariant par empilement (figure 3 b) en projection.

Comme le remplissage d'une médiane suffit à définir un feuillet, l'étude de la structure tridimensionnelle se ramène à l'analyse d'un réseau bidimensionnel d'empilement de médianes (fig 3 c).

Fixons le feuillet de base que l'on symbolisera par le caractère A . Il n'existe que 5 autres feuillets possibles : notés B, C, $\overline{A}$, $\overline{B}$ et $\overline{C}$; les lettres A, B et C caractérisent la position de l'anion



c) Désignation des différents feuillets selon la position schématisée des atomes suivant la direction 110

O Anion ● Cation

Figure 3 - Empilement compact des feuillets

et la présence ou non d'une barre détermine si le cation le plus proche d'un anion, est situé à sa droite ou à sa gauche, dans la coupe verticale. On ne peut accoler de feuillets désignés par la même lettre, barrée ou non.

Les droites verticales passant par les sommets ou les centres de triangles équilatéraux d'un feuillet sont aussi des axes de symétrie C_{3v} pour les feuillets adjacents (fig 3 b) . En raisonnant de proche en proche, on voit que les différentes structures ont toujours C_{3v} comme sous-groupe de leur groupe ponctuel.

Les structures cristallines des trois chalcogénures III-VI à feuillets en sandwich peuvent être décrites succintement grâce à ces contraintes géométriques.

α) Ga S

Le sulfure de gallium n'a qu'une structure, dite β chez les spécialistes des lamellaires ; elle a été affinée successivement par Hahn (1953), Hahn et Frank (1955), Terhell et Lieth (1971) puis par Kuhn, Chevy et Chevalier (1976) /5/7/9/8/ .

Elle est à deux feuillets de type $A\overline{C}A\overline{C}$ ... Cette dénomination suffit à montrer que la symétrie par rapport au plan médian horizontal (D_{3h}) est conservée. De plus, les deux types de feuillet, A et $\overline{C}$, peuvent être échangés par des inversions dont le centre, situé dans l'espace interfeuillet, ne présente pas la symétrie D_{3h} . Le groupe d'espace qui laisse le cristal invariant, est donc non symmorphique,

il est noté D_{6h}^{4} ou $P6_3/mmc$; dans cette structure, il n'y a qu'un atome indépendant par élément.

L'empilement $A\overline{C}$ est le seul dans lequel tous les ions ont un vis-à-vis de signe opposé. Des trois corps étudiés, seul Ga S ne présente que cette structure, ce qui est unanimement interprété comme un indice de plus grand degré d'ionisation . A contrario, l'autre empilement à retournement, $A\overline{B}$, qui est "électrostatiquement improbable", n'a été observé dans aucun des trois corps .

β) Structure cristalline des séléniures

Ga Se et In Se présentent un certain polytypisme. L'observation de structures β est exceptionnelle. Elle est même contestée pour Ga Se par Terhell et Lieth /10/ qui ont proposé une explication pour l'erreur éventuelle d'interprétation de Jellinek et Hahn /5/ 11/ . Kuhn, Chevalier et Rimsky ont trouvé un échantillon dont la structure, dénommée δ , est à quatre feuillets : $A\,B\overline{A}\,\overline{C}A$; elle alterne les empilements avec et sans retournement /12/ . Deux structures β de paramètres assez différents ont été observées par Semiletov et Celustka avec In Se /13/14/ .

Les structures de séléniures les plus fréquemment observées sont à empilements sans retournement, $A\,B$ ou $A\,C$, contrairement à ce que l'on voit dans Ga S . Est-ce, encore une fois, dû aux électrons d qui coupleraient des potentiels de symétrie C_{3v} crées par des feuillets adjacents, mais le "déphasage" entre ces deux interactions n'est pas aussi facile à estimer que dans l'intérieur du feuillet.

Il n'existe qu'une structure à deux feuillets sans retournement : A B A ; celle de type A C A lui est identique, à un décalage près.

Elle est nommée ε , la symétrie D_{3h} y est conservée et comme aucune opération n'échange les feuillets de type différent, le groupe d'espace est symmorphique : D_{3h}^{1} ou $P\bar{6}m2$. Il y a deux atomes indépendants par élément. Cette structure ne semble pas avoir été observée pour In Se , mais c'est la plus fréquente pour Ga Se. Elle a été déterminée pour la première fois en 1955 par Schubert, Dörre et Kluge /6/ .

Les deux structures à trois feuillets sans retournement, notées A B C A et A C B A , n'ont plus de plan de symétrie horizontal puisque chaque feuillet est entouré de voisins de nom différent. Elles se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à un plan horizontal. Elles sont, aux contributions d'interaction faible près (!!) , énergiquement indiscernables et ont la même dénomination γ (groupe d'espace C_{3v}^{5} ou $R3m$) . C'est la structure la plus courante de In Se /6/15/16/. La maille élémentaire n'a qu'un feuillet d'épaisseur et le vecteur c du réseau de Bravais n'est plus perpendiculaire au plan des feuillets. Il y a deux atomes indépendants par élément .

En conclusion l'empilement compact des feuillets, s'il n'est pas rigoureusement déterminé, est loin d'être totalement aléatoire. Une interaction entre proches feuillets doit faire la distinction entre les empilements avec ou sans retournement. Une interaction à deux feuillets doit

être même envisagée pour rendre compte de la grande fréquence de certaines structures, ε pour Ga Se ou γ pour In Se . Seul un modèle tridimensionnel peut "rendre" les liaisons chimiques, ou ce qui revient au même, la structure électronique des lamellaires. La structure β , par sa grande symétrie et son petit nombre d'atomes indépendants, conduit à des calculs d'une taille compatible avec celle des ordinateurs. L'étude des structures ε et γ pose plus de problèmes et celle des autres structures est inenvisageable. Par contre il est possible, on le verra plus loin, de tenir compte du rôle des électrons d de coeur dans les liaisons intra et interfeuillet.

CHAPITRE II

CALCULS AUTOCOHERENTS ET DENSITE ELECTRONIQUE

A-Introduction.

L'énergie de l'état fondamental d'un système, ses réponses aux excitations extérieures, sont des grandeurs mesurables que l'on souhaite déterminer a priori à partir de ses constituants atomiques. Il semble actuellement impossible de traiter simultanément les variables électroniques et nucléaires d'un grand système. Si celui-ci est suffisamment condensé, les noyaux ont une position moyenne déterminée, et les contributions électroniques à ces grandeurs mesurables peuvent être séparées de celles d'origine vibrationnelle, car leur domaine d'énergie est très nettement distinct ; ce qui revient à négliger dans un premier temps le couplage électron-phonon.

1) Modèle à un électron, choix d'un formalisme

Même si les noyaux sont fixés en une position déterminée expérimentalement, il reste à résoudre un problème à plusieurs électrons. Quand ce nombre est grand, on utilise l'intermédiaire d'un potentiel "moyen" créé par toutes les charges et que ressent chaque électron isolément. On aboutit à un système d'équations aux valeurs propres à un électron. Les formalismes les plus anciens et les plus connus sont ceux de Thomas-Fermi, de Hartree ou de Fock-Dirac.

Ces deux derniers résultent de méthodes variationnelles et sont autocohérents (self-consistent), c'est-à-dire que le potentiel moyen qui donne l'état fondamental, est identique à celui créé par la répartition de charges déduite de ce même état fondamental ; la résolution ne peut être qu'itérative, c'est-à-dire que l'état qui crée le potentiel au début de chaque pas, est considéré comme une donnée. L'équation monoélectronique devient linéaire et ressemble à une équation de Schrödinger. Alors que l'"hamiltonien" de Hartree dépend de l'état monoélectronique recherché, celui de Fock-Dirac est unique et tient compte de l'antisymétrie de l'état fondamental par des termes d'échange non locaux (équation intégro-différentielle). Mais l'énergie totale du système est encore surestimée car un modèle à un électron ne peut rendre compte parfaitement du mouvement corrélé de plusieurs particules.

Parmi les descendants de ces grands ancêtres, le formalisme de la densité locale qui prend sa source dans un article de Hohenberg et et Kohn /28/ , nous a semblé le plus simple d'emploi. Le potentiel autocohérent y est à la fois unique et local ; en effet les termes d'échange et la corrélation, qui abaissent l'énergie totale, sont pris en compte par un potentiel négatif local. Sa détermination reprend le modèle d'occupation de l'espace des phases de Thomas et Fermi et exploite les résultats de la théorie du gaz d'électrons.

Dans ce formalisme, la densité électronique joue un rôle privilégié, ce qui est doublement satisfaisant, conceptuellement et numériquement, car c'est la seule donnée qui soit transmise d'un pas à l'autre de l'itération.

2) Méthode et modalités de calcul.

La détermination de l'état fondamental du modèle choisi soulève toujours de gros problèmes mathématiques et numériques. En fonction du système étudié, il faut toujours faire quelques choix qui limitent la généralité du formalisme mais rendent le calcul faisable et fiable.

Alors que la solution autocohérente exige la détermination de tous les états monoélectroniques, de coeur et de valence, de nombreuses méthodes ne portent que sur ces derniers (A P W, O P W, L C A O, Pseudo-potentiel...). Nous avons fait, on le verra, un choix un peu hybride.

Il faut ensuite choisir parmi les différentes méthodes mathématiques de résolution, chacune apportant ses limitations, théoriques ou pratiques (base finie par exemple). Tous ces choix sont fonctions des moyens de calcul dont on dispose. Plus ils sont puissants, moins on a à faire d'approximations, ce qui raccourcit d'autant le discours "physique" de présentation d'une méthode que l'on veut aussi "ab initio" que possible.

La mise en oeuvre pratique du calcul imposera quelques choix secondaires dont on évaluera les effets.

Le processus conduit-il vraiment à un modèle de l'état fondamental ? Nous verrons que le calcul itératif ne converge que si l'on tient compte de la réponse diélectrique du système et qu'alors, la limite est bien un état autocohérent. Est-ce l'état fondamental ? On peut craindre en effet que la convergence se fasse, en cas de mauvais choix de densité initiale, vers un minimum relatif de l'énergie. Nous avons utilisé deux types de

densités d'essai . Les premières sont construites à partir de densités électroniques théoriques d'atomes isolés. Nous avions de plus la chance de disposer, pour Ga S, de la densité déduite de mesures de diffraction de rayons X . Après calcul itératif, cette dernière a donné en retour une densité autocohérente qui lui était fort proche et qui était de plus identique à celle obtenue avec une densité initiale d'origine théorique.

B - FORMALISME DE LA DENSITE LOCALE.

Présentons d'abord rapidement le raisonnement de Hohenberg, Kohn et Sham /28/, /29/ qui donne dans sa version simplifiée le formalisme de la densité locale.

1) L'énergie d'un système comme fonctionnelle de la densité électronique.

Soit un système de N électrons placés dans un potentiel $v(r)$ créé par des charges fixes. L'état fondamental ψ du système est déterminé par la seule donnée de $v(r)$, les électrons se répartissant "au mieux" de manière à minimiser l'énergie du système. ψ est donc une fonctionnelle de $v(r)$ et par conséquent la densité électronique $n(r)$ l'est aussi. Réciproquement, Hohenberg et Kohn ont démontré par l'absurde que la seule donnée de la densité électronique d'un état fondamental détermine le potentiel fixe $v(r)$ (à une constante près) ; $v(r)$ est donc une fonctionnelle de $n(r)$.

L'énergie E de l'état fondamental se répartit en trois termes :

$$E = T + V + U ,$$

où : T est l'énergie cinétique des électrons,

V est l'énergie des électrons dans le potentiel fixe ($V=\int v(r)n(r)dr$),

U est l'énergie d'interaction des électrons.

Comme l'énergie totale E et la quantité V sont toutes deux, via $v(r)$, des fonctionnelles de $n(r)$, la somme $T + U = E - V$ est aussi une fonctionnelle $F[n]$ de $n(r)$. $F[n]$ ne dépend ni de $v(r)$ ni même de N . Une partie de $F[n]$ est évidemment connue, c'est l'énergie

coulombienne classique. Posons alors :

$$G[n] = F[n] - \frac{1}{2}\int\frac{n(r)\,n(r')dr}{|r-r'|}$$

$G[n]$ est, comme $F[n]$, une fonctionnelle universelle de $n(r)$. Elle représente la somme de l'énergie cinétique, de l'énergie d'échange et de l'énergie de corrélation. Kohn et Sham ont eu l'idée d'extraire de $G[n]$, l'énergie cinétique $T_s[n]$ qu'aurait un système d'électrons indépendants de même densité $n(r)$.

Soit : $$E_{xc}[n] = G[n] - T_s[n]$$

comme $T_s[n]$ est manifestement une fonctionnelle de $n(r)$, $E_{xc}[n]$ l'est aussi.

Ecrivons maintenant que l'énergie $E[n]$ du système est minimale pour N fixé :

$$\delta E[n] - \mu\int\delta n(r)dr = \int\delta n(r)\left(\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v(r) + \int\frac{n(r')}{|r-r'|}\,dr + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} - \mu\right)dr = 0 \qquad (II.1)$$

Cette équation est aussi l'équation à laquelle obéirait un système de N électrons indépendants se mouvant dans le potentiel $V(r) + v_{xc}(n(r))$, où :

$$V(r) = v(r) + \int\frac{n(r')}{|r-r'|}\,dr$$

et où :

$v_{xc}(r)$ est la dérivée fonctionnelle $\dfrac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$.

L'équation (II.1) est donc formellement équivalente à l'équation de Schrödinger à un électron :

avec :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\Delta}{2} + V(r) + v_{xc}(n(r))\right) \psi_i(r) = e_i \psi_i(r) \\ n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2 \end{cases} \qquad \text{(II.2)}$$

Signalons que si $v_{xc} \equiv 0$, l'équation (II.2) devient celle de l'approximation de Hartree.

D'autre part, il est intéressant, pour se replacer dans l'optique des auteurs du formalisme, de rappeler que :

$$T_s[n] = \int \frac{3}{5} \frac{\mathcal{E}_F^2(r)}{2} n(r)\, dr$$

avec :

$$\mathcal{E}_F(r) = (3\pi^2 n(r))^{1/3}$$

On retrouve alors l'équation de Thomas-Fermi en écrivant que :

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} = \frac{1}{2} (3\pi^2 n(r))^{2/3}.$$

Il faut insister sur le fait qu'arriver à l'équation (II.2) est un pas très important dans la résolution du problème à N électrons dans un potentiel non constant. Pour cela, il reste à calculer v_{xc}.

2) Potentiel d'échange-corrélation.

L'énergie $E_{xc}[n]$ d'échange-corrélation est hélas une fonctionnelle inconnue de $n(r)$. Par contre l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons de densité constante n_0 a été bien étudiée et la

valeur de $E_{xc}[n]$, $n \equiv n_0$, doit lui être égale. Il est naturel de penser que, si les variations spatiales de $n(r)$ ne sont pas trop rapides, la formule donnant l'énergie d'échange-corrélation soit la somme, sur tout l'espace, des énergies échange-corrélation que l'on aurait en supposant la densité électronique localement constante ; c'est-à-dire que : $E_{xc}[n] \simeq \int n(r)\, e_{xc}(n(r))\, dr$, où $e_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité n. Hohenberg et Kohn ont proposé, pour tenir compte du fait que $n(r)$ n'est pas constant, un développement de v_{xc} en puissances de $|\vec{\nabla}(n)|$.

$$v_{xc}[n] = g_0(n) + g_2^1(n)\, |\vec{\nabla} n|^2 + g_2^2(n)\, \Delta n + 0_4 \ldots$$

Les expressions $g_i^j(n)$ sont des fonctions de $n(r)$ et le développement ci-dessus tient compte des propriétés de symétrie de v_{xc}. Kohn et Sham ont démontré que l'utilisation du seul premier terme $g_0(n)$ fournit en retour une valeur approchée de $n(r)$ qui est la même que celle que l'on aurait en tenant compte des termes d'ordre deux ($|\nabla_n|^2$ et Δn) ; cela est dû au fait que les potentiels sont coulombiens.

Il est donc tentant de se contenter, pour tenir compte de l'échange-corrélation, du premier terme $g_0(n)$. Pour cela, il faut que les termes d'ordre supérieur soient petits, c'est-à-dire que la norme de $\vec{\nabla} n/n$ doit être inférieure à l'inverse d'une longueur typique que l'on peut estimer à $(n)^{-1/3}$ pour des raisons d'homogénéité. La condition de validité s'écrit donc :

$$|\vec{\nabla} n| \ll n^{\frac{4}{3}} .$$

Cette condition n'est pas bien satisfaite à l'extérieur des atomes isolés où les densités électroniques sont des exponentielles décroissantes,

mais comme la contribution des zones externes est faible, l'erreur commise n'est pas trop importante. Pour un semi-conducteur covalent, la situation semble plus difficile à apprécier a priori : d'un côté les variations de densité à l'extérieur sont grandes, d'un autre côté $n^{4/3}$ n'est pas faible non plus ;nous verrons sur les cartes de densité que cette condition est satisfaite .

3) Potentiel local d'échange-corrélation

Puisque seul le premier terme $g_0(n)$ du développement de v_{xc} est pris en compte, il est égal à la dérivée fonctionnelle par rapport à $n(r)$ de $\int n(r)\, e_{xc}(n(r))\, dr$:

$$v_{xc}(r) = v_x(r) + v_c(r) = e_{xc}(n(r)) + n(r)\, \frac{\delta e_{xc}(n(r))}{\delta n} \qquad (II.3)$$

v_{xc} est alors la partie du potentiel chimique due à l'échange-corrélation. La composante"échange" $v_x(r)$ de $v_{xc}(r)$ se déduit de l'expression habituelle de l'énergie d'échange :

$$e_x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\, n\right)^{1/3}$$

d'où l'on tire, par (II.3) :

$$v_x = -\left(\frac{3}{\pi}\, n\right)^{1/3} \text{ u.a.} \qquad (II.4)$$

Pour le potentiel de corrélation, Hédin et Lundqvist /30/ ont proposé une formule d'interpolation analytique qui rend bien compte des effets de corrélation avec seulement deux paramètres non ajustables /31,32,33/ :

$$v_c = -\, C\, \mathrm{Log}(1 + B\, n^{1/3}) \qquad (II.5)$$

avec : C = 0,045 Ryd. et : $B = 21 \times \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}$.

Malgré sa simplicité, le formalisme de la densité locale aboutit à une expression du potentiel d'échange-corrélation qui n'est plus linéaire en $n(r)$ et les calculs s'en trouvent légèrement compliqués.

C - METHODE PROPOSEE

Dans le formalisme de la densité locale, l'état fondamental est défini par les N fonctions propres ψ_j de plus basse valeur propre e_j d'un opérateur hermitique H :

$$H\,\psi_j(r) = e_j\,\psi_j(r) \qquad \text{(II.6)}$$

L'opérateur H dépend non linéairement de la densité électronique $n(r)$ et l'autocohérence est satisfaite si

$$n(r) = \sum_{j=1}^{N} |\psi_j(r)|^2 \qquad \text{(II.7)}$$

1) Choix de la méthode

a) itération.

Il est évident qu'avec les techniques habituelles on ne peut résoudre simultanément (II-6) et (II-7). Seul un calcul itératif peut fournir une solution aussi proche que l'on désire de la solution autocohérente. A chaque étape de l'itération, on établit une équation de type (II-6) à partir de la seule donnée d'une densité électronique totale ce qui détermine les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation. Après avoir trouvé les N premières solutions de (II-6) on calcule alors par (II-7) la densité électronique totale de l'étape ultérieure. La convergence de ce processus n'est pas a priori assuré, elle sera étudiée plus en détail au paragraphe (II-C-2).

b) Hamiltonien valable pour tous les électrons

La valeur de N peut être grande et risque de rendre matériellement impossible la résolution de (II-6 et 7) . Ainsi par exemple,

Ga Se a 260 électrons par maille dont 224 dans les couches profondes. C'est pourquoi de nombreuses méthodes ont été proposées qui ne recherchaient que les états de valence sans s'occuper des couches profondes. Ces techniques sont basées sur le fait, ou le postulat, que les fonctions d'ondes de coeur sont peu différentes dans un cristal de celles calculées dans un atome isolé. On considère habituellement par la même occasion que ces électrons n'ont qu'un rôle négligeable dans la liaison chimique. Malgré ces arguments nous avons choisi de prendre une méthode qui soit la plus complète possible, compte tenu des capacités des ordinateurs. C'est-à-dire nous avons choisi de poser une équation (II-6) valable pour tous les électrons bien que ce soient les électrons externes qui nous intéressent. Les raisons qui nous ont poussé sont :

- C'est la manière la plus simple au point de vue mathématique d'obtenir des états de valence orthogonaux aux états de coeur.
- Le potentiel d'échange-corrélation étant non linéaire en n(r), la contribution des électrons de valence ne s'ajoute pas simplement à celle des électrons de coeur.
- Il a été vu au chapitre I que les électrons d semblent participer à la liaison chimique des lamellaires III-IV ; un hamiltonien global autocohérent tiendra compte de ce couplage entre électrons internes et environnement cristallin alors que seul un décalage en énergie des fonctions de coeur (core-shift) est postulé dans l'utilisation des pseudopotentiels.

Au début de cette étude il avait été envisagé de tenir compte de ces arguments par la procédure suivante : On impose d'abord à H d'avoir des fonctions propres orthogonales au sous-espace des états de coeur des atomes isolés. On aboutit alors à une équation proche de celle des méthodes d'Ondes Planes Orthogonalisées (O P W) ou de pseudopotentiel, mais plus générale. On tenait compte ensuite du champ cristallin sur les états de coeur par un calcul de perturbation. Cette procédure qui colle à l'analyse des difficultés du problème, si elle conduit à un "petite" matrice H , est par contre d'écriture lourde et de résolution lente. Nous avons préféré garder une équation plus simple quitte à devoir diagonaliser une matrice H de plus grande taille.

c) Invariance de la densité globale des électrons de coeur.

Bien que H puisse fournir les états de coeur, il est impossible avec les ordinateurs actuels d'envisager de tous les calculer. Seuls ceux de plus haute énergie sont parfois déterminés pour vérifier la vraisemblance des résultats. L'équation (II-6) n'est donc résolue que pour les états de valence et un test, présenté en appendice B , permet de voir si, parmi les solutions, ne s'est pas glissée une fonction de coeur. Ceci ne permet de calculer que la densité globale des électrons externes. Nous avons supposé que celle des électrons de coeur restait invariante au cours de l'itération. C'est la seule hypothèse restrictive que nous ayons été obligé de faire sur l'autocohérence, elle est bien moins contraignante que celle des pseudopotentiels qui suppose chaque fonction d'onde invariante, du moins dans leur présentation originelle. On peut aussi considérer les pseudo-potentiels comme n'étant soumis à

aucune autre restriction que celle de fournir de bons résultats, dans ce cas leur autocohérence est plus douteuse.

d) Choix d'une base de fonctions.

Puisque les états de coeur ont été pris en compte il fallait choisir des fonctions de base telles qu'ils soient représentés par peu de composantes pour rendre possible le calcul. Ceci exclut la base des ondes planes seules. Nous avons pris les fonctions d'ondes autocohérentes d'atomes isolés et dans un état d'ionisation donné ; leurs paramètres en sont bien connus /18 à 23/.

Pour les autres fonctions de base il restait une plus grande latitude de choix. Les fonctions atomiques externes auraient pu conduire à un calcul de liaisons fortes de difficulté acceptable. Nous avons cependant préféré prendre les ondes planes car :

- Elles permettent des solutions d'une plus grande variété;
- On obtient plus facilement la tranformée de Fourier de la densité électronique.

Par contre la base n'est plus orthonormée et l'équation aux valeurs propres (II-6) s'écrit alors matriciellement :

$$H\psi = e S\psi \quad , \qquad \text{(II-8)}$$

S étant la matrice de recouvrement des fonctions de base. Nous verrons que cette équation aux valeurs propres généralisée peut se simplifier et conduit même à d'heureux résultats.

e) Choix d'une densité initiale

Il est évident que la densité au départ de l'itération ne doit pas être trop aberrante. Mais une certaine latitude est permise car

on verra que le calcul comporte deux mécanismes correcteurs qui éliminent les risques de divergence (paragraphes (II-C-2) et (II-D-b-γ)). Deux densités semblent répondre à ce critère de vraisemblance.

- La densité obtenue en superposant les densités d'atomes isolés convenablement placés dans le réseau. L'itération pourra être alors considérée comme une simulation de la synthèse de la macromolécule.
- La densité électronique expérimentale obtenue par mesures de diffraction de rayons X quand elle existe.

La donnée d'une densité permet alors théoriquement de déterminer le potentiel et les éléments de matrice de l'hamiltonien. Ceux-ci se calculent aisément, comme nous le verrons, sur la sous-base des ondes planes car la densité électronique est connue par sa transformée de Fourier. Par contre cette donnée est insuffisante, parce que limitée en fréquence, pour déterminer les éléments de matrice de H sur la sous-base des fonctions atomiques de coeur.

Pour les déterminer, nous avons choisi d'utiliser les énergies propres des atomes isolés. Ces valeurs ont des ordres de grandeur inhabituels en calcul de structure de bandes, quelques Kev pour les couches profondes. Il s'y ajoute quelques corrections qui tiennent compte des recouvrements de fonctions d'onde ou de potentiel et qui peuvent donc faire apparaitre un début de champ cristallin. Les étapes ultérieures de l'itération n'apporteront que des corrections

mineures à ces éléments de matrice. Il en est de même pour les termes croisés de l'hamiltonien entre ondes planes et fonctions de coeur.

2) Convergence d'un calcul itératif basé sur une densité électronique

a) Généralités

Chaque pas de l'itération consiste à trouver une nouvelle densité électronique à partir d'une ancienne ce qui se note :

$$n^{m+1}(\vec{r}) = F(n^m(\vec{r}))$$

- $n^m(\vec{r})$ est la densité au début de la $m^{ième}$ étape .

- L'application $F(n)$ est indépendante du numéro m .

Si l'on appelle D_q^m les composantes de Fourier de $n^m(\vec{r})$ la relation précédente peut aussi s'écrire :

$$D_q^{m+1} = F_q(\ldots, D_p^m, \ldots)$$

La densité autocohérente notée D_q est invariante par F :

$$D_q = F_q(\ldots, D_p, \ldots)$$

Posons : $$\Delta D_q^m = D_q^m - D_q$$

Si les écarts de densité ΔD_q^m ne sont pas trop grands, l'itération peut être représenté au premier ordre par :

$$\Delta D_q^{m+1} = \sum_p \frac{\partial F_q}{\partial D_p} \Delta D_p^m \qquad \text{(II-9)}$$

Les dérivées partielles $F_{qp} = \frac{\partial F_q}{\partial D_p}$ sont calculées avec les valeurs autocohérentes de D_p. L'itération n'est convergente que si les valeurs propres de la matrice (F_{qp}) sont toutes de module inférieur à 1 . Les fonctions F_q sont malheureusement inconnues.

Une estimation de F_{qp} est néanmoins possible au voisinage de l'état autocohérent en usant d'une analogie électrostatique.

b) Lien avec la permittivité diélectrique statique $\varepsilon(q,q')$

On peut considérer que ΔD^m est une répartition de charges de valeur moyenne nulle qui perturbe le système. Il apparaît donc une variation de champ électrique $\delta\vec{E}$ qui polarise le cristal. On peut reprendre les raisonnements employés en électrostatique. Soit ρ une répartition de charge supplémentaire qui fait apparaître une polarisation $\vec{P}$.

$$4\pi \vec{P} = (\varepsilon - 1)\, \delta\vec{E}$$

Comme les charges de polarisation ρ' sont égales à $(-\text{div}\,(\vec{P}))$ on a :

$$\rho' = \frac{(1-\varepsilon)}{4\pi}\ \text{div}\,(\delta\vec{E}) \qquad \text{(II-10)}$$

Dans un système physique réel on a :

$$\frac{1}{4\pi}\ \text{div}\,(\delta\vec{E}) = \rho' + \rho \qquad \text{(II-11)}$$

ce qui permet de trouver les charges d'écrantage en fonction de ρ :

$$\rho' = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\rho \qquad \text{(II-12)}$$

Ces relations ne sont plus vraies dans le système mathématique : Les charges polarisantes ρ sont encore ΔD^m dans ce modèle ; par contre la densité d^m , calculée en fin d'étape selon l'équation (II-7) , ne donne lieu à aucun champ dépolarisant et n'intervient pas dans le potentiel puisqu'elle n'a pas encore été déterminée lors de la recherche des fonctions propres.

Au lieu de l'équation (II-11) on a :

$$\frac{1}{4\pi} \operatorname{div}(\delta\vec{E}) = \Delta D^m \qquad \text{(II-13)}$$

Les charges de dépolarisation ρ' sont données par l'écart entre les densités calculée et autocohérente :

$$\Delta d^m = d^m - D \qquad \text{(II-14)}$$

L'équation (II-10) est encore vraie et au lieu de l'équation (II-12) on a, pour un calcul itératif basé sur la densité :

$$\Delta d^m = (1 - \varepsilon)\, \Delta D^m \qquad \text{(II-15)}$$

Cette relation s'écrit matriciellement :

$$\Delta d^m_q = \sum_p (\delta_{qp} - \varepsilon_{qp})\, \Delta D^m_p \qquad \text{(II-16)}$$

Si l'itération converge, on peut raisonnablement supposer qu'à partir d'un certain nombre de pas, la permittivité diélectrique ε_{qp} du système mathématique est proche de la permittivité statique $\varepsilon(q,p)$ du système physique. Puisque $\varepsilon(q,p)$ est pratiquement diagonal on a :

$$\Delta d^m_q = (1 - \varepsilon(q))\, \Delta D^m_q \qquad \text{(II-13)}$$

Selon la description faite plus haut de l'itération, on prend comme densité D^{m+1} les charges d^m .

Le processus diverge s'il existe au moins une valeur q telle que $\varepsilon(q)$ soit supérieur à 2 , ce qui est pratiquement toujours le cas dans les solides. Il faut donc proposer un algorithme légèrement différent.

c) convergence optimisée.

Nous avons pris pour D^{m+1} une combinaison de d^m et D^m . Nous nous proposons de chercher quelle est la pondération qui donne la convergence la plus rapide :

$$D_q^{m+1} = \frac{d_q^m + (f(q)-1)\ D_q^m}{f(q)} \qquad \text{(II-14)}$$

On trouve la même relation pour les écarts par rapport à la densité autocohérente :

$$\Delta D_q^{m+1} = \frac{\Delta d_q^m + (f(q)-1)\ \Delta D_q^m}{f(q)}$$

Ce qui donne compte tenu de (II-13) :

$$\Delta D_q^{m+1} = \left(1 - \frac{\varepsilon(q)}{f(q)}\right)\ \Delta D_q^m \qquad \text{(II-15)}$$

L'itération converge si $\boxed{f(q) > \frac{\varepsilon(q)}{2}}$ quel que soit q .

La convergence semble instantanée si l'on prend $f(q) = \varepsilon(q)$, ce n'est pas le cas, car le problème n'est pas linéaire et ε n'est pas

rigoureusement diagonal. De plus la fonction $\varepsilon(q)$ n'est pas connue. Pour débuter l'itération nous avons pris pour $f(q)$ une fonction analogue à celle proposée par Penn /34/ pour les permittivités diélectriques $\varepsilon(q)$ des semi-conducteurs. Cette fonction tend vers 1 lorsque q tend vers l'infini et vaut ε_o (qui est parfois connue) à l'origine. Il faut remarquer que ε_o est la permittivité diélectrique électronique statique. Elle ne doit pas inclure les transitions vibrationnelles, c'est pourquoi elle est parfois notée ε_∞. Il est aisé de trouver une fonction $f(q)$ qui soit à coup sûr supérieure à $\frac{\varepsilon(q)}{2}$, sans être trop éloignée de $\varepsilon(q)$ pour que la convergence soit rapide.

On peut encore accélérer la convergence en remarquant que si l'on néglige les non-linéarités et les termes extradiagonaux on a :

$$\begin{cases} D_q^{m+1} - D_q = a(D_q^m - D_q) \\ D^{m+2} - D_q = a(D_q^{m+1} - D_q) \\ \text{avec} \quad a = 1 - \dfrac{\varepsilon(q)}{f(q)} \end{cases}$$

Ces relations permettent de déterminer la limite mathématique D_q :

$$D_q = \frac{(D_q^{m+1})^2 - D_q^m D_q^{m+2}}{2 D_q^{m+1} - (D_q^m + D_q^{m+2})} \qquad \text{(II-16)}$$

Pour déterminer le potentiel de l'étape $m+2$, on prend les valeurs D_q issues de la formule précédente et non D_q^{m+2}. Dans ce processus

encore plus rapide, les pas sont regroupés deux par deux. On peut de même déterminer la fonction $\varepsilon(q)$ qui sera utilisée comme fonction $f(q)$ dans les deux étapes suivantes .

$$\varepsilon(q) = f(q)\left(1 + \frac{D_q^{m+1} - D_q^{m+2}}{D_q^{m+1} - D_q^{m}}\right) \qquad \text{(II-17)}$$

3) Problèmes liés à la finitude de la base

a) Fonction de coupure ou d'apodisation du potentiel.

Les fonctions propres ψ de H sont des combinaisons d'un nombre limité de fonctions atomiques et d'ondes planes. Cette limitation est imposée par la taille des mémoires d'ordinateur et par la méthode elle-même (risque de dépendance des fonctions de base provenant d'erreur d'arrondi dans les calculs). Quitte à avoir une vue pessimiste du problème, on considérera dans un premier temps que la base est restreinte aux ondes planes dont le module de $\vec{K}$ est inférieur à K_m donné. Les fonctions ψ ont un spectre limité et pourrait être déterminées par un échantillonnage régulier de la maille élémentaire sur des points équidistants de $d_m = \frac{\pi}{K_m}$; le théorème de Shannon ne s'applique pas rigoureusement dans ce cas mais donne un bon ordre de grandeur. ψ ne peut présenter de variations rapides sur une distance très inférieure à d_m . Dans nos calculs numériques l'énergie cinétique maximale des ondes planes est d'environ 125 eV ce qui semblerait satisfaisant pour une méthode de perturbation. Cette énergie correspond à environ 0,5 $\mathring{A}$ pour d_m ce qui est proche du rayon de l'atome d'hydrogène. Cette valeur est

suffisante pour les régions du cristal très éloignées des coeurs des atomes. Pour les régions proches de ceux-ci ce ne serait pas suffisant si l'on n'avait dans la base les fonctions atomiques de coeur qui peuvent introduire des oscillations rapides. Pour les zones intermédiaires occupées par les états les plus profonds des niveaux externes on peut craindre que d_m ne soit pas suffisamment faible.

On peut présenter ces limitations comme provenant uniquement de l'hamiltonien H_o effectivement employé et non d'une restriction sur la base.

Appelons ψ^∞ les fonctions propres de H de valeur propre E^∞ et P le projecteur sur le sous-espace $\mathcal{E}$ sous-tendu par les N fonctions de la base restreinte. Nous recherchons un opérateur hermitique H_o proche de H tel que ses fonctions propres ψ obéissent aux conditions suivantes :

α) $P\psi = \psi$ pour les N premières solutions par ordre croissant de valeur propre. Pour les fonctions d'énergie supérieure on a $P\psi = 0$, et par conséquent :

$$P H_o = H_o P \qquad \text{(II-18)}$$

Sur une base complète comprenant la base restreinte, la matrice H_o se réduit à deux blocs diagonaux non couplés ce qui reporte bien la limitation sur l'opérateur H_o.

β) Les n premières solutions ψ et leurs valeurs propres E sont respectivement proches de ψ^∞ et E^∞ $(n \ll N)$. Cette ressemblance parvient d'une "proximité" de H et H_o qui doit être précisée.

Dans le cas d'une base restreinte d'ondes planes, l'opérateur énergie cinétique commute avec P et la condition (II-18) devient :

$$P\,V_o = V_o\,P \qquad \text{(II-19)}$$

C'est-à-dire que V_o peut s'écrire :

$$V_o = P\,W\,P + (1-P)\,W\,(1-P)$$

On peut alors définir le potentiel effectif "ressenti" par une fonction ϕ appartenant à & $(P\phi = \phi)$ comme étant le rapport :

$$V_\phi^o(\vec{r}) = \frac{V_o\phi}{\phi} = \frac{\sum_{|\vec{q}|<K_m} |\vec{q}><\vec{q}|V_o|\phi>}{\phi} \qquad \text{(II-20)}$$

Cette définition impose que les fonctions ϕ n'aient aucun zéro, ce qui est le cas des ondes planes de vecteur d'onde $\vec{q}$ $(|\vec{q}| \leqslant K_m)$. $V_\phi^o(\vec{r})$ s'écrit alors :

$$V_{\vec{q}}^o(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint e^{i(\vec{q}'-\vec{q})\vec{r}}\; V_{\vec{q}'q}^o\; d^3q'$$

$$= \frac{F(\vec{q})}{(2\pi)^3} \iiint e^{i(\vec{q}'-\vec{q})\vec{r}}\; W_{\vec{q}'\vec{q}}\; F(\vec{q}')d^3q' \qquad \text{(II-21)}$$

La fonction isotrope $F(\vec{q})$ est définie comme suit :

$$F(\vec{q}) = 1 \quad \text{si} \quad |\vec{q}| \leqslant K_m \quad \text{et} \quad F(q) = 0 \quad \text{si} \quad |\vec{q}| > K_m$$

L'opérateur V_o n'est pas local car $V_{\vec{q}}^o(\vec{r})$ dépend de $\vec{q}$ dans l'expression (II-21) à cause de la présence des fonctions $F(q)$ et $F(q')$. On peut se rapprocher de cette exigence de localité en prenant un opérateur

W tel que $W_{q'q}$ ne dépend que de $\vec{q}' - \vec{q}$, c'est-à-dire que W est local et peut s'écrire W(r) ; $V^{o}_{\vec{q}}(\vec{r})$ est alors le produit de convolution de W(r) par la fonction :

$$G_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{F(\vec{q})\ e^{i\,\vec{q}\vec{r}}}{2\pi^2} \quad \frac{\sin(K_m r) - K_m r \cos(K_m r)}{r^3}$$

ce qui fournit un critère pour juger de la proximité de V et V^{o} (c'est-à-dire des différentes fonctions $V^{o}_{\vec{q}}(r)$).

Il est tentant de choisir V(r) comme fonction W(r) mais ce n'est pas un bon choix car la fonction de convolution $G_{\vec{q}}(\vec{r})$ présente de fortes oscillations et les fonctions $V_{\vec{q}}(r)$ risquent d'être fort éloignées de V(r).

De nombreux auteurs, pour atténuer les oscillations parasites créées par leur pseudo-potentiel, ont posé, et nous avons fait de même :

$$W(\vec{q}) = V(\vec{q})\ C(\vec{q})$$

$C(\vec{q})$ étant une fonction de coupure isotrope telle que C(0) = 1. On trouve alors que $V^{o}_{\vec{q}}(r)$ est le produit de convolution de V(r) par une nouvelle fonction :

$$G'_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{F(q)}{(2\pi)^3} \iiint e^{i\,\vec{q}'\vec{r}}\ C(\vec{q}')\ F(\vec{q}' + \vec{q})\ d^3q'$$

Nous laissons à d'autres le soin d'étudier quelle est la fonction C(q) qui donne pour $G'_{\vec{q}}(\vec{r})$ le meilleur compromis entre l'exigence d'un faible étalement et celle de faibles oscillations à moyenne distance et ceci pour tout $\vec{q}$!

Quant à nous, nous avons choisi la fonction $C(\vec{q})$ qui donne la figure de diffraction :

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \iiint e^{i \vec{q}'\vec{r}} C(q')\, d^3q'\ F(q') = G'_{q=o}(\vec{r})$$

la plus acceptable possible en espérant que c'est un assez bon choix pour $G'_{\vec{q}}(\vec{r})$ lorsque q est non nul.

En résumé, limiter la base revient à effectuer sur le potentiel des filtrages qui dépendent de la fonction de base. Ces filtres passe-bas, dont la fréquence de coupure est de l'ordre de K_m, élèvent et élargissent les creux de potentiel. Ces filtres existent, on ne peut que les optimiser. Plus tard des ordinateurs géants permettront d'augmenter sensiblement la valeur de K_m pour être certain que les corrections de coupure soient négligeables.

b) Termes d'ordre élevé de la transformée de Fourier de la densité, charge effective.

En fin de chaque pas de l'itération, la densité électronique $n^m(r)$ doit être connue avec une précision suffisante pour calculer les éléments de matrice du potentiel de l'étape $m+1$. Plusieurs faits concourent à une perte d'information par rapport à la densité idéale définie par :

$$n(r) = \sum_j \iiint \psi^*_{j\,\vec{k}}(\vec{r})\ \psi_{j\,\vec{k}}(\vec{r})\ d^3k$$

- L'intégrale sur $\vec{k}$ est remplacée par une somme discrète en quelques points de la zone de Brillouin (Appendice A).

- Les fonctions $\psi(\vec{r})$ utilisées pour calculer la densité sont les projections dans le sous-espace ε des ondes planes.

- Le troisième provient de la limitation de la base. Les composantes d_q de la densité des électrons de valence s'obtiennent à partir de celles (A_q) des fonctions d'onde par la formule suivante :

$$d_{\vec{q}} = \sum_{\vec{q}'} A_{\vec{q}+\vec{q}'} \; A^*_{\vec{q}'} \qquad \text{(II-22)}$$

Comme le spectre de $A_{\vec{q}}$ est limité à $|\vec{q}| \leqslant K_m$ celui de $d_{\vec{q}}$ est tronqué à $|\vec{q}| \leqslant 2K_m$ ce qui est parfaitement compatible avec ce qui est exigé pour définir un potentiel V_o (cf équation II-21).

Néanmoins les coefficients $d_{\vec{q}}$ aux hautes fréquences sont obtenus à partir de très peu de termes croisés dans l'équation (II-22) et l'on peut être certain que ces valeurs sont forts éloignées de celles que l'on aurait eues avec une base bien plus étendue. Nous proposons un moyen de s'en approcher en séparant les informations portées par les hautes fréquences des autres. Dans les régions éloignées du noyau la densité présente des variations lentes qui ne donnent que de faibles contributions aux composantes haute fréquence. Par contre les zones de forte densité d'électrons de valence sont proches des noyaux (même dans un solide covalent) et sont aussi les régions où $n(r)$ présente des variations rapides ; elles donnent des composantes dans tout le spectre et sont donc pratiquement les seules à contribuer aux hautes fréquences de d_q .

Il est donc vraisemblable de penser que dans ces zones la densité est caractérisée par un seul paramètre de charge par atome indépendant et qu'il en est de même pour les informations hautes fréquences qui sont donc redondantes.

Au lieu de d_q , on prendra pour les composantes de Fourier de la densité des électrons de valence :

$$d'_q = g(q)\, d_q + \sum_i (1 - g(q))\, \Delta_{iq}\, C^i \qquad \text{(II-23)}$$

Dans cette expression :

- d_q est la densité définie par le carré des fonctions d'onde (cf II-22),
- C^i est la charge effective de l'atome de type i ,
- Δ_{iq} est la répartition de charge moyenne d'un électron dans un atome isolé de type i (elle est obtenue par la superposition des densités électroniques externes d'atomes placés au bon endroit dans le réseau et divisée par le nombre d'électrons externes),
- $g(q)$ est une fonction d'interpolation qui vaut 1 à l'origine et 0 en $q = 2K_m$. Afin de minimiser les effets de diffraction lors de la coupure des densités d_q et Δ_{iq} , nous avons pris pour $g(q)$ la fonction de coupure $C(q)$ optimisée définie plus haut.

Pour être cohérentes les charges C^i doivent être calculées à partir de d_q en utilisant Δ_{iq} comme étalons. A chacun des spectres d'_q , $g(q)d_q$, Δ_{iq} et $g(q)\Delta_{iq}$ on fait correspondre, pour chaque atome j une

densité moyenne de charge que l'on nommera respectivement U^j, X^j, Y_i^j et Z_i^j. Ces quantités sont calculées, après une transformation de Fourier inverse, en faisant la moyenne des densités en 42 points situés au voisinage de l'atome j. Cette correspondance étant linéaire, on peut écrire à partir de (II-23) :

$$U^j = X^j + \sum_i (Y_i^j - Z_i^j)\, C^i$$

Comme la densité est déterminée par C^i dans les zones proches des noyaux on a aussi :

$$U^j = \sum_i Y_i^j\, C^i$$

Les charges effectives C^i sont alors déterminées par Z_i^j et X^j, c'est-à-dire par $g(q)d_q$ et $g(q)\,\Delta_{iq}$:

$$C^i = \sum_j (Z^{-1})_j^i\; X^j$$

La densité d'_q ainsi calculée (II-23) est celle que l'on doit utiliser dans l'équation (II-14) à la place de la densité d_q.

Cette variante qui suppose une redondance des informations haute fréquence n'est pas nécessaire au modèle proposé.

Une deuxième variante utilise les composantes à haute fréquence d_q^{ex} d'une densité d'origine expérimentale selon une formule d'interpolation analogue à (II-23).

$$d'_q = g(q)\, d_q + (1 - g(q))\, d_q^{ex} \qquad \text{(II-23 bis)}$$

Cette variante n'est que partiellement ab initio et peut être interprétée comme un recalibrage des composantes expérimentales à basses fréquences par ce modèle.

D - MODALITES DE CALCUL

" Pourquoi faire simple
quand on peut faire compliqué ?"

Les Shadocks.

La simplicité du modèle présenté ci-dessus n'est pratiquement pas altérée par les modalités de calcul dont la mise en oeuvre traduit deux soucis permanents :

- Le soin apporté à "coller" aux premiers principes tout en veillant à ce que, à chaque étape, les calculs soient matériellement possibles.
- La lutte contre les effets pervers des limitations de base ou d'échantillonnage.

Pour répondre à ces exigences et pour limiter l'ampleur du travail, les résultats des calculs autocohérents d'états d'atomes isolés seront utilisés au maximum. On aboutit alors à ce paradoxe d'avoir un un modèle très simple et une formulation, somme toute, compliquée.

1) Conduite générale des calculs

a) Echantillonnage de la zone de Brillouin et méthode "kn"

A la fin de chaque pas de l'itération,la densité des électrons de valence est calculée en effectuant la somme des carrés des fonctions

d'onde des états occupés. Cette sommation qui devrait être faite en tout point de la zone de Brillouin est approximée par une somme pondérée en certains points judicieusement choisis. Ces points découverts par Chadi et Cohen /17/ sont présentés en appendice A-VIII. Ils n'offrent malheureusement aucune symétrie de rotation et les fonctions propres correspondantes ψ_k n'ont que les propriétés d'invariance par translation. Si les ψ_k étaient développées sur une base mixte de fonctions de Bloch de même vecteur k, celle-ci devrait être de dimension supérieure à 800!

Si on détermine aux points de haute symétrie k_o les fonctions propres ψ_{k_o} pour chaque représentation irréductible, on trouve des bases de dimension inférieure à 100, ce qui rend la solution possible. Les fonctions ψ_k peuvent alors être développées sur la nouvelle base des ψ_{k_o} et la méthode "kp" peut s'appliquer puisque le potentiel est local. Puisque les points de Chadi et Cohen sont répartis dans toute la zone de Brillouin il a fallu calculer les ψ_{k_o} pour tous les points de haute symétrie afin de minimiser les corrections en $k-k_o$. Ces déterminations successives des états propres de chaque point k_o et des éléments de matrice $\vec{P}$ conduisent à de grosses difficultés pratiques de stockage de résultats intermédiaires. En chaque point k_o, on définit donc une nouvelle base qui peut être fortement restreinte puisque, au facteur $e^{i(k-k_o)r}$ près, les fonctions ψ_k diffèrent peu de ψ_{k_o}.

b) Bases intermédiaires standard $|k_o\ i\ u>$ aux points de hautes symétrie .

Aux points de haute symétrie les fonctions propres de H peuvent être caractérisées par deux indices supplémentaires i et μ qui sont le numéro de la représentation irréductible à laquelle elle appartient et le numéro de la composante. Il est dit plus haut que la dimension de la base qui sert à déterminer $\psi_{ki\mu}$ est petite, ceci n'est vrai que si les fonctions de base présentent aussi la symétrie $ki\mu$. Elles sont formées de combinaisons symétrisées d'ondes planes ou de fonctions atomiques. La construction de ces bases intermédiaires exige la connaissance préalable des éléments P (rotation et translation) du groupe d'espace et celles des matrices de représentation $\Gamma^{ki}_{\mu\nu}(P)$. Ces données sont fournies par un programme que nous avons élaboré. A partir des générateurs d'un groupe ponctuel ou d'espace, celui-ci retrouve les classes d'équivalence, les tables de caractère, puis les matrices Γ^{ik} complêtes des représentations irréductibles et en fin de compte les coefficients de couplage (Clebsh Gordan). Cette procédure informatisée évite toute erreur "manuelle" de transmission de données de groupe.

Chaque fonction atomique ou chaque onde plane dont le vecteur a un module inférieur à K_m, est examinée pour savoir si elle peut entrer dans une combinaison symétrisée $\varphi_{k_o i\mu}$ et, si oui, avec quelle phase. Ceci fait, on évalue les éléments de matrice de recouvrement. Si la représentation i est dégénérée ces opérations ne sont effectuées que sur une seule composante μ. Les autres fonctions du multiplet sont déterminées en appliquant à $\varphi_{k_o i\mu}$ certaines opérations du groupe. Les phases sont choisies de telle manière que la base soit bien "standard"

c'est à dire que :

$$P\,\varphi_{k_o i\mu} = \sum_{\nu} \varphi_{k_o i\nu}\ \Gamma^{k_o i}_{\nu\mu}(P)$$

ce travail est décrit dans l'appendice A .

c) Base restreinte de fonctions propres de H aux points de haute symétrie.

A chaque pas de l'itération on détermine les composantes de Fourier du potentiel à partir de celle de la densité. Ensuite en chaque point k_o et chaque représentation i, mais pour une seule valeur de μ, on construit la matrice hamiltonien sur la base intermédiaire $\{\varphi_{k_o i\mu n}\}$ et on en trouve les fonctions propres $\psi_{k_o i\mu m}$ (cf paragraphe II-D-2 et appendice B) sous la forme suivante :

$$\psi_{k_o i\mu m} = \sum_{n} \varphi_{k_o i\mu n}\ b^{k_o i}_{nm}$$

Les autres fonctions $\psi_{k_o i\nu m}$ sont ipso facto déterminées par les mêmes composantes $b^{k_o i}_{nm}$ sur la base $\{\varphi_{k_o i\nu n}\}$.

L'ensemble des fonctions $\psi_{k_o i\mu m}$ ($\forall$ i, $\forall$ μ, $\forall$ m) peut alors former une base pour déterminer les fonctions d'ondes ψ_{kp} aux points de Chadi et Cohen. Comme seules sont intéressantes les premières fonctions φ_{kp} (18 pour Ga S et Ga Se) et comme la perturbation $(k-k_o)P$ est faible nous avons limité cette base aux 62 premières fonctions (en incluant les fonctions des multiplets) ;

Cette limitation correspond à environ 20 eV au dessus de la dernière

bande de valence.

Un raisonnement rapide inspiré par la méthode de liaisons fortes peut souvent faire deviner le nombre de bandes de valence pour chaque représentation irréductible. Or une densité initiale par trop éloignée de la densité autocohérente peut parfois intervertir des états de valence et de conduction, ce qui risque de contrarier la convergence de l'itération. Nous avons introduit un petit mécanisme qui modifie éventuellement les énergies propres des $\psi_{k_o i\mu m}$ afin de supprimer cette interversion. Ce mécanisme ne doit évidemment pas avoir à jouer en fin de calcul.

d) Détermination des éléments de matrice $\vec{P}$ sur la base restreinte.

Pour calculer les composantes des fonctions ψ_{kp} sur la base $\{\psi_{k_o i\mu m}\}$ il faut connaître les valeurs des éléments de matrice suivants :

$$< \psi_{k_o i\mu m} \mid P_\ell \mid \psi_{k_o i'\mu'm'} >$$

L'utilisation des règles de sélection permet d'éviter le calcul inutile d'éléments nuls. De plus, le théorème de Wigner-Eckart, compte tenu de la réductibilité éventuelle de P_ℓ permet de préciser, pour i, i', m,et m' fixés :

- Quels sont les éléments en nombre minimum à calculer explicitement pour connaître tous les autres ;

- La relation linéaire entre ceux-ci et les premiers.

Cette série d'opérations est aussi effectuée automatiquement (cf Appendice A-VI-4).

Comme la base intermédiaire peut se décomposer en deux sous-bases, celle, orthonormée $\{\varphi_{k_o i\mu a}\}$ des ondes planes et celle, $\{\varphi_{k_o i\mu\alpha}\}$, des fonctions de coeur, les éléments de matrice P sont des combinaisons de trois sortes de termes plus ou moins faciles à évaluer. Pour simplifier les calculs, les fonctions $\psi_{k_o i\mu m}$ ont été approximées par leur projection orthogonale $\psi'_{k_o i\mu m}$, renormalisée, dans le sous-espace des ondes planes sous-tendues par $\{\varphi_{k_o i\mu a}\}$.

e) Sommations sur la zone de Brillouin.

A l'ordre zéro, l'énergie des états ψ_{kp} est celle des états propres aux points de haute symétrie. Ces valeurs sont déterminées avec le maximum de précision par l'utilisation de la base mixte. Cette précision n'est pas altérée par l'approximation faite sur les faibles corrections en $(\vec{k}-\vec{k}_o)\,P$. Pour déterminer ψ_{kp}, la méthode de diagonalisation de matrice a été préférée à une méthode de perturbation à cause de la présence d'états dégénérés à l'ordre zéro.

La densité $|\psi_{kp}|^2$ apparait alors, à cause de la base mixte, comme une combinaison de trois sortes de fonctions :

- des ondes planes,

- des produits d'onde plane et de fonction atomique,

- des produits de deux fonctions atomiques.

Pour n'obtenir que des ondes planes, c'est à dire pour faire apparaitre directement la transformée de Fourier de la densité, nous avons repris la même approximation que celle utilisée lors du calcul des éléments de matrice P. Ceci se traduit par :

- Une perte d'information par rapport au reste de la méthode qui utilise une base plus complête.
- Une non-orthogonalité des fonctions propres projetées.

On peut tempérer ces considérations pessimistes par les faits suivants :

- Les effets dus à la perte d'informations sont plus faibles aux basses fréquences qu'aux hautes. Or dans ce dernier domaine les insuffisances d'informations seront corrigées par une méthode de charge effective (cf plus haut).
- Le résultat est de toutes façons bien meilleur que celui que l'on aurait eu avec les ondes planes seules car l'orthogonalisation aux états de coeur reste; elle éloigne bien les électrons de valences des noyaux comme le montrent les cartes de densité électronique.

Après avoir additionné les densités électroniques en chacun des points de Chadi et Cohen, on corrige donc les hautes fréquences de cette somme par des contributions de charge effective puis on ajoute à cette densité corrigée celle des électrons de coeur pour obtenir la densité électronique totale. On détermine alors la densité utilisée pour l'étape suivante selon la méthode indiquée au paragraphe II-C-2.

En fin d'itération, d'autres calculs, présentés plus loin, sont effectués pour déterminer certaines propriétés du cristal.

2) Composantes de Fourier du potentiel

a) Matrice potentiel et fonction potentiel

Puisque le potentiel est local on peut en définir les composantes de Fourier et seules les premières composantes suffisent à déterminer la matrice potentiel sur la base mixte. C'est en effet évident sur la sous-base des ondes planes (équation A-II-13). Sur la sous-base des fonctions de coeur, seule doit être évaluée la différence entre le potentiel autocohérent et le potentiel crée par la superposition d'atomes isolés et cette fonction présente des variations lentes qui sont bien rendues par les harmoniques basses. Ceci sera explicité lors de la construction de la matrice hamiltonien.

b) Potentiel de Hartree.

L'énergie potentielle d'origine électrostatique d'un électron se déduit de la densité de charge $\rho(r)$ qui est la somme des densités de charge électronique $(-e)n(\vec{r})$ et des charges nucléaires eZ_i placées en $\vec{r}_{im}$, par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\Pi(-e)\ e\left[\sum_i Z_i\left(\sum_m \delta(\vec{r}-\vec{r}_{im})\right) - n(\vec{r})\right]$$

Les composantes de Fourier du potentiel de Hartree sont alors données par :

$$V_H(\vec{q}) = \frac{4\Pi e^2}{V_o q^2} \left[D(\vec{q}) - \sum_i Z_i S_i(\vec{q}) \right] \qquad \text{(II-24)}$$

Dans cette expression V_o est le volume de la maille élémentaire, $D(q)$ est la densité électronique en électrons par maille et $S_i(q)$ est le facteur de structure des atomes de type i. La valeur $V_H(q=o)$ ne saurait être définie par cette expression qui est une forme indéterminée ; un calcul de limite est impossible puisque $D(\vec{q})$ et $S_i(\vec{q})$ ne prennent de valeur non nulle que si $\vec{q}$ est élément du réseau réciproque.

c) Valeur moyenne du potentiel de Hartree, zéro de l'énergie.

Comme le cristal est supposé être infini, on ne peut prendre pour zéro de l'énergie potentielle d'un électron, la valeur qu'elle prend loin du système. Dans ce modèle une variation du zéro de l'énergie potentielle sur la base des ondes planes, c'est à dire une variation de $V_H(q=o)$ ne conduit pas à un simple décalage en énergie de toutes les bandes car certains éléments de l'hamiltonien sont fonction des énergies d'atomes isolés,valeurs qui sont conformes à la définition habituelle du zéro de l'énergie.

Pour que l'hamiltonien soit construit de manière cohérente sur les deux sous-bases, il faut partir d'un système fini. On prendra pour $V_H(q=o)$ la valeur $< V >$ définie par l'expression suivante :

$$< V > = \frac{1}{NV_o} \iiint_D V(r) \, dr^3 \qquad \text{(II-25)}$$

- $V(r)$ étant le potentiel créé par le système fini constitué par N mailles élémentaires de volume V_o et ayant la même répartition de charges que le système infini.

-D étant une sphère, centrée à l'origine, de rayon R et qui englobe le système fini de charges.

En utilisant l'équation de Poisson on trouve que :

$$< V > = 2\Pi(-e)\ Q\ R^2 + \frac{4\Pi e}{6\ N\ V_o} \iiint_{NV_o} r^2\ \rho(r)\ d^3r \qquad \text{(II-26)}$$

Nous ne savons pas si cette formule est originale ; la démonstration se fait par les transformées de Fourier ou sur une base d'harmoniques sphériques et sort du cadre de ce travail.

La valeur moyenne $< V >$ ne converge sur un domaine D infini ($R \to \infty$) que si la charge électrique totale Q du système est nulle. Si l'on sépare la contribution due à chacune des N mailles, repérées par $\vec{r}_i$, on trouve :

$$< V > = \frac{2\Pi e}{3V_o} \left(M + \frac{2}{N}\ \vec{P}.\ \left(\sum_{i=1}^{N} (\vec{r}_i - \vec{r}_1) \right) \right) \qquad \text{(II-27)}$$

avec :

$$M = \iiint_{V_o} \vec{r}^{\,2}\ \rho(\vec{r})\ dr^3 \qquad \text{(II-28)}$$

$$\vec{P} = \iiint_{V_o} \vec{r}\ \rho(\vec{r})\ dr^3 \qquad \text{(II-29)}$$

M et $\vec{P}$ sont calculés en intégrant sur le volume V_o d'une seule maille élémentaire repérée par $\vec{r}_1$. Les quantités M et $<V>$ par conséquent, dépendent de l'origine si $\vec{P}$ est non nul. Dans le cas des lamellaires on obtient une valeur nulle de $\vec{P}$ en découpant le système en zones réduites ayant la forme de prismes hexagonaux plutôt qu'en mailles élémentaires du réseau de Bravais. $<V>$ est alors indépendant de la taille du système. Malheureusement ces découpages ne sont pas uniques et chacun conduit à une valeur différentes de M ; soit $<M>$ leur moyenne.

La quantité $V_H(q=o)$ ne peut donc être définie sans ambiguité et doit être considérée comme un paramêtre approximmé par la formule $\frac{2\Pi e}{3V_o} <M>$ et que l'on ajustera sur une transition faisant intervenir un niveau de coeur (3d du Gallium). Le calcul de M à partir des composantes de Fourier de $\rho(\vec{r})$ est lui même difficile. En utilisant la densité d'atomes isolés au lieu de la densité autocohérente on peut en faire une bonne estimation par une formule où apparaissent les éléments de matrices (publiés) $<r^2>$ et $<r>$ des états électroniques d'atomes isolés. Pour la structure β (a étant le paramêtre de maille hexagonale) on trouve par exemple :

$$<M> = -e \sum_{\left\{\begin{array}{l}\text{types d'atomes}\\ \text{électrons}\end{array}\right.} (4<r^2> + a<r>) \qquad \text{(II-30)}$$

Ce qui conduit pour Ga S à la valeur $V_H(q=o) = -26{,}4$ eV qu'il n'est pas nécessaire de beaucoup modifier lors de l'ajustement (-28 eV).

Cette coïncidence n'est pas fortuite. En utilisant les données sur les atomes isolés, nous avons calculé $V_H(o)$ à la première étape de l'itération. Dans le paragraphe consacré à l'hamiltonien à la $n^{ième}$ étape, on voit qu'il faudrait calculer explicitement la variation, de $V_H(o)$ sur les deux sous-bases. Ignorer cette variation, comme nous l'avons fait, revient à faire un décalage général (et faible) des énergies qui, lui, ne change pas de structure de bandes.

Notons que l'énergie de seuil de l'effet photo-électrique ne peut être prédite par ces calculs à cause des charges de surface qui créent une barrière de potentiel et accessoirement à cause de la variation, non évaluée, de $V_H(o)$.

d) Potentiel d'échange-corrélation

En réunissant les deux formules (II-4) et (II-5) on trouve pour le potentiel d'échange-corrélation l'expression suivante :

$$V_{xc}(\vec{r}) = - \left(\left(\frac{3}{\Pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}} + c \, \mathrm{Log}(1 + B \, n(r)^{\frac{1}{3}}) \right) \quad \text{(II-31)}$$

Cette formule n'est pas linéaire en $n(r)$ et les composantes de Fourier $V_{xc}(q)$ de ce potentiel ne peuvent se déduire simplement de celle de la densité électronique. Aussi pour les calculer, avons nous utilisé une méthode purement numérique qui mette à profit la grande vitesse d'exécution des programmes de Transformée de Fourier rapide (FFT). La densité $n(r)$ est calculée en 16 × 16 × 32 points de la maille élémentaire à partir des composantes $d'(q)$ (II-23).

En chacun de ces points $V_{xc}(r)$ est alors évalué selon la formule (II-31) et par transformation de Fourier inverse on détermine les composantes $V_{xc}(q)$ qui ajoutées à $V_H(q)$ donnent les composantes $V(q)$ du potentiel total du modèle à un électron.

3) Equations aux valeurs propres sur une base non orthonormée

Les états propres du système sont donnés par les solutions d'équations matricielles dites aux valeurs propres généralisées (équation II-8) :

$$H \psi = E S \psi$$

Il y a autant d'équations que de représentations irréductibles. Une méthode de résolution adaptée à la base mixte est présentée dans l'appendice B ; elle conduit à des calculs rapides et à des résultats clairs dont voici l'essentiel.

a) Décomposition de Cholevski

La matrice de recouvrement S est indépendante du cycle de l'itération. Comme ses valeurs propres sont strictement positives on peut toujours la décomposer ainsi :

$$S = L L^{+}$$

L'équation (II-8) se ramène a :

$$H' \psi' = E \psi'$$

par la transformation suivante :

$$H' = L^{-1} H L^{+\,-1},$$

et $$\psi' = L^{+}\,\psi$$

L'hamiltonien "équivalent" H' est hermitique puisque H l'est. La décomposition de S n'est pas unique. On pose habituellement $L = L^{+}$ ce qui revient à prendre la "racine carrée" de S. L peut aussi être choisie sous la forme d'une matrice dont les éléments situés au dessus de la diagonale sont nuls. Cette décomposition, due à Cholevski /27/, utilise pleinement le fait que la sous-base des ondes planes est orthonormée. On aboutit à une formulation voisine de celle des méthodes A P W ou O P W mais à la fois plus simple et plus adaptée à une résolution numérique. Sur la base mixte les matrices H et H' s'écrivent sous la forme de quatre sous matrices.

$$H = \begin{pmatrix} H_p & h^{+} \\ h & H_c \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad H' = \begin{pmatrix} H'_p & h'^{+} \\ h' & H'_c \end{pmatrix}$$

Les indices p et c désignent les ondes planes et les fonctions de coeur. On trouve en particulier que $H_p = H'_p$; les relations entre h' et H'_p d'une part et H_p, h et H_c d'autre part ne sont pas aussi simples car elles dépendent de S (équation B-8).

Par cette méthode, les composantes de Fourier de $\psi(\vec{r})$ se déduisent de celle du vecteur ψ' sans avoir à déterminer ψ. Mais cette formulation présente surtout l'avantage de conduire à des matrices h' et H'_c pratiquement invariantes au cours de l'itération.

b) Hamiltonien équivalent à la $n^{ième}$ étape de l'itération.

Soit H^n l'hamiltonien proposé pour la détermination des états électroniques de valence et de coeur. Pour pouvoir rendre toute la gamme des énergies propres de H^n il est proposé de le scinder en deux termes :

$$H^n = H + V^n$$

H est un opérateur invariant en cours d'itération qui apporte les contributions de plus grande amplitude. Il est déterminé à partir des calculs autocohérents faits sur les atomes isolés (cf infra) et peut être utilisé comme hamiltonien de départ mais ce n'est pas nécéssaire.

Deux répartitions électroniques différentes sont à l'origine de H^n et H. La variation de potentiel V^n provient de ce "déplacement" de charges de valence à l'intérieur de la maille élémentaire, celles de coeur restant inchangées. On peut définir pour V^n , de manière analogue à celle employée pour H, les sous-matrices V_p, v, V_c, V'_p, v' et V'_c ; l'indice n est omis pour alléger la notation. Elles se déterminent à partir des composantes V(q) de Fourier de la varition du potentiel local. En effet, si l'on utilise la base complémentaire p' (cf appendice B) des ondes planes de module supérieur à la borne de la base p, on trouve (la notation se comprend d'elle même) :

$$V'_p = V_p \quad ,$$

$$v' = M\, V_{p'p} \quad , \qquad \text{(II-32)}$$

$$V'_c = M\, V_{p'}\, M^+ \quad , \qquad \text{(II-33)}$$

M étant une matrice rectangulaire ($N_c \times \infty$) déterminée par des recouvrements de fonctions de base et telle que :

$$M\, M^+ = I_c \quad . \qquad \text{(II-34)}$$

Les matrices V_p, $V_{p'p}$ et $V_{p'}$ sont des combinaisons linéaires des composantes $V(q)$. Il en est donc de même pour V'_p, v' et V'_c.

La composante $V(q=o)$ ne peut être déterminée pour un système infini (cf supra paragraphe II-D-2-C) ; appelons la δ. Elle intervient additivement sur les seuls termes diagonaux de V_p et de $V_{p'}$ et non sur $V_{p'p}$. La quantité δ n'opère qu'un simple décalage des éléments diagonaux de V'_p et de V'_c (en vertu de II-33 et 34) et donc de toutes les valeurs propres de H'. La méconnaissance de δ n'entraine aucune erreur sur les écarts d'énergie entre niveaux de valence ou de coeur. Nous avons choisi de faire les calculs à δ constant, c'est à dire d'imposer à la moyenne du potentiel local de garder la valeur qu'elle avait en début d'itération.

La matrice V'_p, ou plutôt H_p, se détermine selon la méthode indiquée aux paragraphes consacrés aux potentiels (II-D-2). Les équations (II-32 et 33) ne peuvent servir à préciser v' et V'_c car elles traduisent justement la borne que l'on a imposée à la base p. On pourrait être tenté par une première approximation qui consisterait

à se contenter de cette base p et à poser $v' = o$ et $V'_c = o$. Cette hypothèse est inacceptable pour V'_c. En effet, bien que le module des vecteurs d'onde p' soit grand, il apparait dans la détermination de $V_{p'}$ des composantes basse fréquence de $V(q)$ en nombre infini qui, multipliées par les éléments de M ne peuvent conduire à un résultat nul. Cela se traduirait en particulier par une incohérence entre V'_p et V'_c sur le choix de δ.

La solution la plus rigoureuse consisterait à développer V^n en fonctions de Bessel au voisinage des positions centrales des atomes à partir de $V(q)$, et de là à en tirer v et V_c puis v' et V'_c. Ce calcul serait titanesque et, comme les fonctions de coeur sont très localisées, il devrait conduire à des décalages en énergie qui dépendraient surtout du site atomique et peu des états de coeur qui y sont centrés . Ceci suggère une approximation de V_c basée sur l'évaluation de $V(r_t)$ en chaque site atomique inéquivalent r_t, à partir de la série de Fourier $V(q)$. Cette approximation est cohérente puisqu'elle part de la même valeur de δ que H_p et elle situe bien les énergies moyennes de coeur ; par contre elle ne peut rendre compte des effets de couplage par champ cristallin.

Nous proposons de traiter séparément les parties constantes et non-constantes (par site atomique) de V_c en reprenant, en partie, les deux approximations présentées plus haut.

Pour la partie constante (par site) V_{1c} nous proposons de prendre :

$$V_{1c} = \frac{1}{2} \left(D\, S_c + S_c D\right) \qquad \text{(II-35)}$$

S_c étant la matrice de recouvrements des fonctions de base de coeur ; D est la matrice diagonale des décalages en énergie $V(r_t)$ définis plus haut pour chaque site atomique inéquivalent.

Pour évaluer la partie non constante V_{2c}, on emploie une relation de fermeture restreinte à la base p qui utilise la matrice s des recouvrements entre états de coeur et d'ondes planes :

$$V_{2c} = s\, V_p\, s^+ - \frac{1}{2}\,(d\, s\, s^+ + s\, s^+\, d) \qquad \text{(II-35 bis)}$$

En annulant les termes diagonaux de V_{2c}, on détermine la matrice d. Les décalages obtenus ne sont pas tous identiques sur un même site, la raison principale en est que la base p n'est pas complête. Une deuxième cause est due à la présence d'une composante diagonale du champ cristallin qui ne doit pas être intégrée à d. La correction se fait en comparant les matrices d obtenues avec les différentes représentations.

On détermine v en utilisant la relation de fermeture restreinte :

$$v = s\, V_p$$

Cela revient à négliger $V_{p'p}$, ce qui est justifié car les ondes planes des bases p' et p sont prises dans des régions différentes de l'espace réciproque.

L'hamiltonien équivalent $H^{n'}$ se déduit donc de l'hamiltonien équivalent H' et de la densité électronique autocohérente par les équations (B-8) :

$$h^{n'} = h' \text{ c-a-d } : h^{n} = h + s(H_p^n - H_p) \qquad \text{(II-36)}$$

$$H_c^{n'} = H_c' + N(V_c - s(H_p^n - H_p)s^+)\, N^+$$

Le calcul de $H_c^{n'}$ n'est pas refait à chaque pas de l'itération, ceci ne change pas la convergence du processus (cf § II-C-2) car $(H_c^{m'} - H_c^{n'})$ n'est qu'une variation de perturbation pour les électrons de valence.

La variation de potentiel V_c est la somme des deux termes V_{1c} et V_{2c} ce qui conduit alors à une simplification sur $H_c^{n'}$. V_c est présenté ici comme un tout car, dans un premier temps, les calculs n'ont été faits qu'avec la composante V_{1c}.

4) Détermination de l'hamiltonien en début d'itération.

Les sous-matrices $H_c^{n'}$ et $h^{n'}$ de $H^{n'}$ sont donc presque invariantes en cours d'itération et la précision des calculs auto-cohérents repose en bonne partie sur le soin apporté à la détermination de H_c^1 et h^1.

a) Utilisation des résultats de calculs faits sur les atomes isolés.

Les états propres d'atomes isolés ont été déterminés avec soin et il nous a semblé souhaitable d'en utiliser les résultats pour deux raisons (cf paragraphe II-C-1-e) :

-On dispose d'une densité électronique "acceptable" en début d'itération ; pour cela on superpose les densités éléctroniques d'atomes isolés convenablement positionnés ce qui permet de déterminer la sous-matrice H_p selon la procédure présentée

plus haut.

- H_c et h sont déterminés sans calcul "ab initio" par les énergies propres d'états de coeur.

Le potentiel créé par la superposition des densités se compose de deux parties. La plus importante est le potentiel ΣV_i obtenu en additionnant les potentiels d'atomes isolés. La deuxième, ΔV_{xc}, provient de différence entre d'une part le potentiel d'échange- corrélation crée par la densité totale et d'autre part la somme de ceux des atomes isolés. La contribution de ΔV_{xc} à H_c est négligeable car, dans la zone où sont localisées les fonctions de coeur, la variation de densité due à l'interpénétration des nuages électroniques est faible et de plus $\frac{d V_{xc}}{dn}$ n'y est pas bien grand puisque la densité y est forte (cf équation II-31). Les éléments de H_c peuvent donc être calculés en utilisant l'hamiltonien restreint $K + \Sigma V_i$, K étant cinétique. La détermination des éléments de matrice en est présentée au paragraphe (I-4) de l'appendice A ; on y retrouve les résultats de la méthode des liaisons fortes.

Si l'on part d'atomes neutres, ceux ci créent un potentiel rapidement décroissant que l'on peut estimer à partir de leur répartition de charge et en utilisant le théorème de Gauss. On aboutit à une formule simple (A-I-12) pour le calcul de ces éléments de matrice . Nous avons, de plus, tenu compte du fait que les fonctions de coeur sont très localisées et considéré que l'action des atomes neutres voisins se ramenait à un petit décalage en énergie C_α identique pour tous les niveaux. Ceci conduit à une toute petite erreur

sur les niveaux d les moins internes car ce sont les moins localisés. Quoiqu'il en soit, cette distinction ne porte que sur l'influence minime d'atomes neutres sur les voisins, influence qui est habituellement négligée. La correction la plus importante sur les états de coeur provient des déplacements de charges et se traduit par le terme V_c étudié plus haut.

Nous n'avons pas utilisé les données d'atomes ionisés car elles ne sont pas toutes publiées ; de plus l'influence des ions sur les niveaux de coeur voisins conduit à des séries de Madelung dont la convergence est lente, voire douteuse.

La sous-matrice H_c est donc déterminée. h s'en déduit en posant que l'ensemble des états propres de coeur de H' s'exprime seulement sur la base des états de coeur d'atomes isolés (cf équation B-12) ; ce qui autorise tout mélange de fonctions de coeur entre elles. L'hamiltonien H est ainsi déterminé par ses quatre sous-matrices.

Il peut évidemment servir d'hamiltonien au début du calcul itératif.

b) Initialisation par une densité d'origine expérimentale.

Nous avons vu que la donnée des composantes de Fourier de la densité électronique de départ suffit ; elle ne doit cependant pas être farfelue pour que le calcul converge. Nous n'avons utilisé ni la superposition de densité d'atomes ionisés ni la densité constante car les états d'atomes neutres ont fourni immédiatement une bonne convergence. Il était pourtant intéressant de voir si une densité

expérimentale convergeait vers les mêmes résultats : ce fut le cas. Elle permet en outre, si on le désire, d'effectuer une correction sur les composantes à hautes fréquences de la densité électronique (cf § II-C-3-b).

La densité initiale permet, on l'a vu, de déterminer les matrices H_p^1 et V_c^1 ce qui donne pour les sous-matrices de $H^{1'}$ (cf équations II-35, 36 et B8) :

$$H_p^{1'} = H_p^1 \qquad \text{(II-37)}$$

$$h^{1'} = N(h - s\,H_p) \qquad \text{(II-38)}$$

$$H_c^{1'} = H_c' + N(V_c^1 - s(H_p^1 - H_p)s^+)\,N^+ \qquad \text{(II-39)}$$

ou $$H_c^{1'} = \{N\,[H_c + V_c^1 - s(h^+ + (H_p^1 - H_p)s^+)\,] - h^{1'}\,s^+\}N^+$$

Ces formules sont aussi valables lorsqu'on reprend un calcul itératif à la $n^{ième}$ étape sans repartir de l'état initial.

5) Effets de spin.

Les corrections relativistes indépendantes du spin (énergie cinétique et terme de Darwin : $\frac{-\hbar^2}{8m^2c^2}$ (-e) div E) s'intègrent sans problème dans les calculs présentés plus haut. Par contre, celles dûes au couplage spin-orbite sont d'évaluation plus difficile.

a) Perturbation sur la base restreinte.

Il existe deux possibilités de tenir compte du spin. La première consiste à utiliser dès le début le groupe double tandis que,

dans la deuxième, le couplage spin-orbite n'est pris en compte qu'en deuxième partie du calcul, simultanément avec le couplage $\vec{k}\,\vec{p}$, sur la base restreinte des fonctions propres sans spin aux points de haute symétrie. Nous avons choisi, comme de nombreux auteurs, cette deuxième voie. Pour trouver les états propres nous avons préféré la technique de diagonalisation à celle des perturbations proprement dite.

b) Opérateur de couplage spin-orbite

Dans un système qui n'a pas la symétrie sphérique il semble préférable de reprendre la définition originelle du couplage spin-orbite :

$$H^{so} = -\frac{\hbar(-e)}{4m^2c^2}\ (\vec{E} \wedge \vec{P}.\ \vec{\sigma}\ ) \qquad \text{(II-40)}$$

$\vec{\sigma}$ étant les matrices de Pauli. La force $(-e)\,\vec{E}$ dérive de la partie électrostatique V_e du potentiel

$$H^{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\ (\vec{grad}\ V_e \wedge \vec{P}.\ \vec{\sigma}) \qquad \text{(II-41)}$$

L'opérateur équivalent $H^{so'}$ que l'on utilise lors de la détermination des états propres en $k \neq k_o$, s'écrit alors :

$$H^{so'} = e^{-i(k-k_o)r}\ H^{so}\ e^{i(k-k_o)r} \qquad \text{(II-42)}$$

$$H^{so'} = \frac{i}{4m^2c^2}\ \{(\vec{P} \wedge V_e\ \vec{P}).\vec{\sigma} + \hbar(\vec{k}-\vec{k}_o) \wedge [V_e, \vec{P}\,].\vec{\sigma}\} \qquad \text{(II-43)}$$

ou bien $$H^{so'} = H^{so} + \frac{i\hbar(\vec{k}-\vec{k}_o)}{4m^2c^2} \wedge [V_e, \vec{P}\,].\vec{\sigma} \qquad \text{(II-44)}$$

Si l'on suppose que le gradient de l'énergie d'échange-corrélation est négligeable devant celui de l'énergie potentielle électrostatique et sachant que P^2 commute avec $\vec{P}$, on trouve pour $H^{so'}$:

$$H^{so'} = \frac{i}{4m^2c^2} \{\vec{P} \Lambda H_o\vec{P}.\vec{\sigma} + \hbar(\vec{k}-\vec{k}_o) \Lambda [H_o,\vec{P}].\vec{\sigma}\} \quad (II-45)$$

H_o étant l'hamiltonien sans spin.

Une première estimation des éléments de la matrice $H^{so'}$ sur la base restreinte peut être tentée en supposant celle ci joue le rôle d'une base complête (Il faut se rappeler que les matrices $\vec{P}$ sont déjà calculées sur cette base pour la méthode $\vec{k}\,\vec{P}$). On aboutit à une estimation bien trop faible car les états intermédiaires sont pris dans une gamme trop étroite d'énergie dans le premier terme entre crochets.

Une estimation plus fine a été faite en supprimant la sommation sur des états intermédiaires en prenant pour H^{so}

$$H^{so'} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \{\vec{grad}\ V_e \Lambda \vec{P}.\vec{\sigma} + i(\vec{k}-\vec{k}_o) \Lambda [H_o,\vec{P}].\vec{\sigma}\} \quad (II-46)$$

- et en approximant les états de la base restreinte à leur projection renormalisée dans le sous espace des ondes planes.

Bien que meilleurs, les résultats obtenus sont encore nettement insuffisants et la raison en est simple : Le couplage spin-orbite provient de zones où $\vec{E}$ et $\vec{P}$ sont grands et où les fonctions de valence ne sont pas trop faibles c'est à dire dans le coeur. En n'utilisant que les ondes planes, on échantillonne cette zone

d'une manière trop grossière. Un calcul des éléments de la matrice H^{so} à partir des bases mixtes semble très difficile et risqué.

Nous proposons pour en sortir une méthode de type LCAO. Pour chacun des états de la base restreinte on évalue les composantes en fonctions externes (s ou p) d'atome isolé et on leur applique l'hamiltonien usuel de couplage spin-orbite ; ce qui peut se résumer par :

$$H^{so'} = P_{ex} \left(\sum_i \zeta_i \vec{\ell}, \vec{s}\right) P_{ex} + \frac{i\hbar(\vec{k}-\vec{k}_o)}{2\, m^2\, c^2} \Lambda \left[H_o, \vec{P}\right].\vec{s} \qquad \text{(II-47)}$$

Dans cette expression, P_{ex} est projecteur sur les fonctions externes des éléments et ζ_i est le coefficient de couplage spin-orbite.

Cette approche semble négliger la contribution des composantes de n au ℓ plus élevé et celle , très légère, des électrons internes (notamment celle des fonctions d de Ga ou Se). Mais, dans le premier cas,il leur correspond des valeurs de ζ faible et, dans le deuxième, c'est la composante elle même qui est faible. On peut aussi faire le reproche à cette formulation de ne pas être autocohérente; en réalité, les quantités ζ_i sont déterminées pour leur majeure partie, par les répartitions de charge dans le coeur qui ne varient pas en cours d'itération.

Cette méthode, rapide, doit donner les mêmes résultats qu'un calcul autocohérent. Elle a de plus fait ses preuves pour déterminer les états électroniques d'impuretés.

La formulation précise des éléments de matrice de H^{so} est présentée en appendice (A-V-2).

6) Détermination des grandeurs mesurables

Quelques quantités, la densité électronique par exemple, sont déterminées en fin de chaque pas du calcul itératif car leur connaissance est nécessaire pour passer à l'étape ultérieure. Les autres grandeurs ne sont évaluées qu'en fin d'itération.

a) Structure de bandes d'énergie, masses effectives.

Les emplacements des extrema d'énergie, qui déterminent les propriétés semi-conductrices, se trouvent très souvent sur les axes de symétrie de la zone de Brillouin ; c'est pourquoi il est habituel de présenter la structure de bandes le long de ceux-ci.

L'énergie y est calculée en une dizaine de points k et, pour chacun d'eux, on recherche le point k_o de haute symétrie le plus proche sur lequel a été déterminée une base restreinte. Les perturbations $(\vec{k}-\vec{k}_o).\vec{P}$ et $\vec{\ell}.\vec{s}$ sont évaluées sur cette base. Les solutions propres sont trouvées matriciellement plutôt que par une méthode dite de perturbations. Cette manière d'opérer ignore les symétries du point k mais évite les problèmes dus à la dégénérescence de certains niveaux en k_o. Comme la base restreinte est limitée aux états d'énergie inférieure à 20 eV au dessus du sommet de la dernière bande de valence, seules sont déterminées les bandes de conduction d'énergie inférieure à 10 eV. Au delà, la disparité des bases finies aux différents points k_o, serait trop sensible sur la perturbation kp.

Les masses effectives de trous ou d'électrons sont évaluées à partir de la règle de somme sur $\vec{P}$ (cf A-V-10, page A-51). On trouve les mêmes valeurs en calculant les dérivées secondes de $E(k)$.

b) Densité d'états et partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la permittivité

La densité d'états, la densité conjointe d'états et $\varepsilon''(\omega)$ sont évaluées en échantillonnant la zone de Brillouin aux points spéciaux de Chadi et Cohen (cf A-VIII). Pour $\varepsilon''(\omega)$, seules sont décomptées les transitions dipolaires électriques directes dans la formule d'Elliott /25/ (cf A-V-1-2 et A-VIII-1). Comme pour les bandes de conduction et pour la même raison, les transitions d'énergie supérieure à 10 eV ne sont pas déterminées.

c) Estimation des autres grandeurs optiques

La partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ de la permittivité est évaluée à partir de $\varepsilon''(\omega)$, en utilisant la relation de Kramers-Kroenig. Comme $\varepsilon''(\omega)$ n'est déterminée que pour ω inférieur à une borne $\Omega(\hbar\Omega = 10$ eV), cette fonction est extrapolée par un développement de Laurent en puissances impaires de ω :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Pi}{2} \sum_{n=1}^{N} A_n \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^{2n+1} \qquad \omega > \Omega \quad ,$$

N est le nombre de relations auxquelles satisfont ε' ou ε''. Deux proviennent de l'hypothèse que ε'' et $\frac{d\varepsilon''}{d\omega}$ sont continues en $\omega = \Omega$.

Si l'on tient compte de transitions à haute énergie que $\hbar\Omega$ on a :

$$\int_0^\infty \omega\, \varepsilon''(\omega)\, d\omega = \frac{\Pi}{2}\, \omega_p^2 \quad .$$

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega}\, d\omega = \varepsilon_0' - 1$$

Cette dernière relation ne peut être utilisée que si l'on connait la valeur expérimentale ε'_o de la contribution électronique à la constante diélectrique statique. On trouve alors :

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{32} \begin{pmatrix} -315 & 105 & 38 & 2 \\ 2835 & -525 & -510 & -30 \\ -4725 & 735 & 1050 & 70 \\ 2205 & -315 & -546 & -42 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ P \\ Q \\ R \end{pmatrix}$$

avec
$$\begin{cases} S = \varepsilon'_o - 1 - \frac{2}{\Pi} \int_o^\Omega \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \, d\omega \quad , \\ P = \left(\frac{\omega_p}{\Omega}^2\right) - \frac{2}{\Pi\Omega^2} \int_o^\Omega \omega \, \varepsilon''(\omega) \, d\omega \quad , \\ Q = \frac{2}{\Pi} \varepsilon''(\Omega) \quad \text{et} \quad R = \frac{2}{\Pi} \Omega \left(\frac{d\varepsilon''}{d\omega}\right)_{\omega=\Omega} . \end{cases}$$

Les intégrales définissant S et P sont évaluées numériquement. La fonction $\varepsilon''(\omega)$ est donc définie sur $[o,\infty]$, ce qui permet de calculer $\varepsilon'(\omega)$ sur $[o,\Omega]$ par la formule :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_o + \frac{2}{\Pi} \omega^2 \, PP \int_o^\Omega \frac{\varepsilon''(\omega') \, d\omega'}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} + \frac{2\omega^2}{\Pi} \int_o^\infty \frac{\varepsilon''(\omega') \, d\omega'}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)}$$

Le deuxième terme qui comprend une "partie principale" est déterminé numériquement tandis que le troisième I_3 se calcule analytiquement :

$$I_3 = \sum_{n=1}^{4} A_n \, f_n(y) \, ,$$

$$\text{avec} \qquad y = \frac{\omega}{\Omega} \; ; \; f_n(y) = \frac{f_{n-1}(y)}{y^2} - \frac{1}{2n+1}$$

$$\text{et} \qquad f_o(y) = \frac{1}{2y} \log\left(\frac{1+y}{1-y}\right) - 1$$

Ceci permet de déterminer les parties réelles et imaginaires de l'indice n' et n'' et par conséquent le coefficient d'absorption $\left(\frac{\varepsilon''(\omega)\omega}{n'c}\right)$ et celui de réflectivité $\left(\frac{(1-n')^2 + n''^2}{(1+n')^2 + n''^2}\right)$.

7) Organigramme des calculs faits à l'ordinateur.

Le travail fait à l'ordinateur suit un ordre bien différent de celui de ce chapitre et le tableau suivant en présente l'organigramme. Les principales étapes de calcul sont notées en rappelant les formules ou les paragraphes qui leur correspondent dans le chapitre II ou les appendices A et B. La séparation y est bien marquée entre les travaux faits avant, pendant et après l'itération.

La complexité des formules provient du désir de réduire l'ampleur des calculs numériques à chaque pas de l'itération. Pour cela, on a recherché la formulation qui fait apparaitre le plus grand nombre possible de facteurs que l'on puisse évaluer avant itération. Il s'en suit des complications informatiques dues au stockage de ces données intermédiaires.

Chapitre III - Résultats des calculs autocohérents, comparaison avec les données expérimentales

La détermination de l'état fondamental et des premiers états excités des lamellaires III-VI fournit des informations très variées. Pour faciliter leur comparaison avec les données expérimentales, elles doivent être regroupées par thèmes correspondant à différentestechniques de mesures.

A) Bilan de la méthode autocohérente.

Avant de faire cette comparaison, il est bon de voir si la méthode proposée au chapitre II , qui comporte quelques points critiques et certains degrés de liberté, a fonctionné comme prévu .

1) Dimension de la sous-base d'ondes planes.

Si la dimension de la sous-base de fonctions de coeur est fixée par le numéro atomique des éléments (112 pour Ga Se), celle de la sous-base d'ondes planes n'est pas vraiment un degré de liberté mais provient de limitations matérielles. Les calculs dont les résultats sont présentés plus loin, ont été faits sur environ 600 ondes planes, ce qui revient à borner à l'harmonique 14 le long de l'axe z . Les énergies en Γ ont aussi été évaluées avec le potentiel autocohérent en poussant jusqu'à l'harmonique 18 (1200 ondes planes) ; elles sont très peu différentes de celles obtenues avec 600 ondes planes. Les énergies sont pratiquement stabilisées avec cette sous-base. On peut néanmoins craindre que la convergence des états propres soit moins avancée que celle de l'énergie ce qui, après itération, conduirait à une légère disparité en énergie.

Pour traiter un corps encore plus lourd, tel que In Se , on peut se demander s'il est nécessaire d'orthogonaliser les états de valence à toutes les fonctions de coeur.

2) Fonction de coupure.

Ainsi que nous l'a suggéré A. Rimsky, la fonction C(q) de coupure sur le potentiel qui a donné les plus faibles effets de diffraction est une fonction dont la valeur moyenne sur le domaine tridimensionnel ($|q| \leq 2K_m$) est $\frac{1}{2}$.

Nous avons pris :

$$C(q) = f\left(\left(\frac{|q|}{2K_m}\right)^3\right) \quad \text{avec} \quad f(0) = 1 \quad \text{et} \quad f(x) + f(1-x) = 1.$$

$f(x)$ est une fonction optimisée proche de $\frac{1}{2}(1 + \cos \pi x)$.

3) Base de fonctions atomiques

Un point critique était de savoir si l'on pouvait utiliser les tables publiées de fonctions atomiques.

Nous avons constaté que la norme de combinaisons de fonctions atomiques externes ne converge que si l'on prend en compte tous les recouvrements entre atomes séparés de moins de $8{,}5$ Å , dans le cas d'atomes lourds (Ga ou Se). De plus cette norme atteint parfois des valeurs surprenantes, presque 3 , alors que, par définition, elle vaut 1 si les recouvrements entre atomes différents sont ignorés. Ces valeurs se retrouvent d'une autre manière (cf appendice A-III) en utilisant la relation de fermeture sur la sous-basé, assez complète, des ondes planes, ce qui exclut toute erreur de calcul. Il semble donc que l'utilisation, pour les atomes isolés, d'une base trop restreinte de fonctions de Slater, conduit à surestimer la probabilité de présence des électrons dans les régions éloignées des noyaux.

L'emploi de la méthode des Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques semble donc conduire à des résultats douteux si l'on utilise, pour les atomes lourds, les tables publiées de fonctions atomiques. Certains auteurs /44,45/ s'en sont aperçu et ont effectué une contraction sur ces orbitales atomiques.

Dans ce modèle, les fonctions externes ne servent qu'à évaluer la perturbation de couplage spin-orbite. De plus un décalage de recouvrement qui serait identique pour les quatre sortes de fonctions externes (s ou p de chaque élément) n'entrainerait aucune erreur sur le couplage ℓs (cf équation A-V-25-a) . La faible erreur commise ne provient donc que de la disparité entre les erreurs de recouvrement.

Pour les états de coeur le même phénomène existe, ce qui conduit à une surestimation des recouvrements entre ondes planes et fonctions de coeur de l'ordre de 1 à 4% qui a été corrigée.

4) Convergence de l'itération.

L'emploi de la permittivité statique $\varepsilon(q)$, (cf § II-C-2) permet d'avoir une convergence très rapide : 8 pas sans couplage ℓs , suivis de deux pas en tenant compte du spin. Cette méthode simple a évité tous les problèmes qu'ont rencontrés Zunger et Freeman /32,33/ par exemple, avec une convergence en deux temps, le premier portant sur la base L C A O et le deuxième sur le cristal total.

Nous avons considéré que l'itération avait convergé lorsque, d'un pas au suivant, l'énergie des niveaux était stable au mev près ou, ce qui revient au même, lorsque les variations relatives des composantes de Fourier de la densité électronique étaient toutes inférieures au millième. La recherche d'une plus

grande précision est illusoire. En effet certaines phases du calcul comportent des méthodes numériques (dichotomie par exemple) qui fournissent des valeurs erratiques dans une gamme heureusement très étroite, mais ces incertitudes s'accumulent. Ainsi la formule donnant $\varepsilon(q)$ (II-17 p 40) est inutilisable lors des deux derniers pas de l'itération, c'est-à-dire lorsque D_q^m est très proche de D_q . Notons que ces incertitudes ne s'ajoutent pas d'un pas à l'autre de l'itération car le système est ancré par ses charges fixes et invariantes.

Avant de passer aux résultats que l'on peut comparer à l'expérience, on peut signaler que le paramètre $V_H(q=o)$ de valeur moyenne du potentiel électrostatique, ajusté sur le niveau de coeur 3d du gallium, s'est révélé être très proche de la valeur estimée (cf II-27 et 30 p 57 et 58) :

. -28,04 eV au lieu de -26,45 eV pour Ga S,

. -28,50 eV au lieu de -29,00 eV pour Ga Se .

B) Présentation globale des structures de bandes

1) Zone de Brillouin et symétrie des bandes

Les structures β et ε ont des zones de Brillouin en forme de prisme hexagonal et la figure 4 permettra de retrouver les noms des points et axes de haute symétrie.

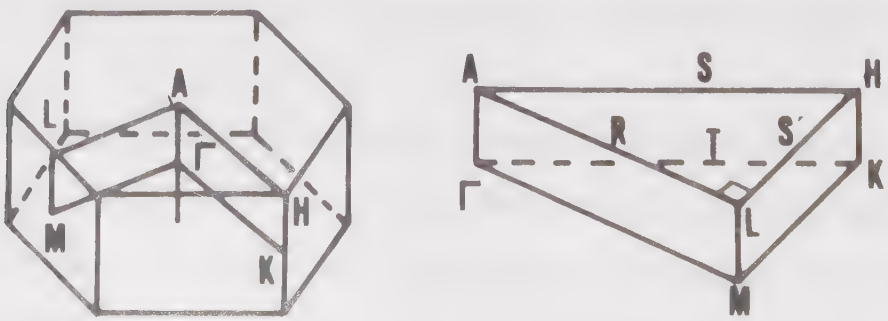


Figure 4 Zone de Brillouin des structures hexagonales

La description des structures de bandes, et leur compréhension seront facilitées par quelques préliminaires.

Raisonnons d'abord sans tenir compte du spin des électrons. La maille élémentaire du réseau direct de la structure β est formée de quatre demi-feuillets identiques, chacun comprenant un atome de chaque type. Les bandes se présentent donc par groupes de quatre, de nature assez voisine.

Les propriétés de symétrie peuvent aider à distinguer les membres de ces quadruplets, sans entrer dans le détail des représentations irréductibles. En effet les opérations de D_{6h}^{4} se répartissent en quatre "groupes" :

α) celles qui conservent les demi-feuillets,

β) celles qui intervertissent les demi-feuillets de chaque feuillet, σ_h par exemple (l'axe oz change de sens),

γ) celles qui intervertissent les feuillets adjacents avec changement de sens de l'axe oz, $(I|\mathbf{t})$ inversion suivie d'une translation non primitive par exemple,

δ) celles qui intervertissent les feuillets adjacents sans changement de sens de l'axe oz, $(C_2|\mathbf{t})$ par exemple (rotation d'axe vertical), cette classification s'entend à une translation primitive près.

Aux points Γ et M, les représentations peuvent, elles aussi, être regroupées par familles de quatre qui ont les mêmes caractères pour les opérations de type α. Elles diffèrent par les parités (±1) par rapport aux deux opérations σ_h et I qui permettent de reconstituer la maille élémentaire à partir d'un demi-feuillet.

En Γ et M, les quatre termes d'un multiplet proviennent des représentations différentes d'une même famille et que l'on distingue par les parités suivant σ_h et I.

Leur échelonnement en énergie peut s'interpréter comme étant du à la somme de deux perturbations d'intensité inégale (cf figure 5).

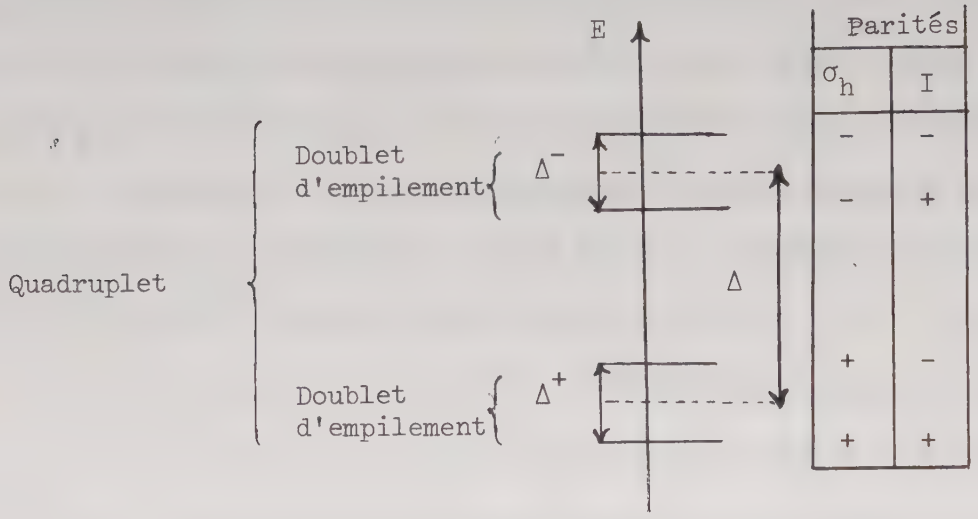


Figure 5 Exemple d'échelonnement des énergies en Γ et M d'un quadruplet suivant les parités σ_h et I.

Les niveaux de même parité suivant σ_h sont regroupés en doublets que nous avions appelés doublets d'empilement |46|. Leurs écartements Δ^- et Δ^+, souvent peu dissemblables, traduisent l'interaction entre feuillets adjacents. L'interaction entre demi-feuillets est évaluée par l'écart d'énergie Δ entre milieux de doublets d'empilement.

Le troisième point de haute symétrie du plan k_z = o, K, possède une famille de quatre représentations unidimensionnelles. Par contre, pour les deux autres représentations, les écarts de doublets d'empilement sont nuls car elles sont de dimension deux et seule y est définie la parité suivant σ_h.

En bord de zone, dans le plan $k_z = \frac{\Pi}{c}$, toutes les représentations sont doublement dégénérées.

Le décompte des bandes reste inchangé dans la structure β, si l'on tient compte du spin, car les représentations sont toutes doublement dégénérées le long des axes de haute symétrie. La nature des bandes, au sens des Orbitales Atomiques, est fournie par deux sources :

- La première, qualitative, indique quels types d'orbitales peuvent participer à la formation d'états propres le long axes ; elle est basée sur la symétrie.

- Bien plus précise est la décomposition sur les huit orbitales s et p, des états propres aux points de haute symétrie ; ces grandeurs sont évaluées lors de la détermination du couplage ℓs.

2) Description des structures de bandes.

Les structures de bandes calculées de Ga S (fig 6, 7 et 8) et de Ga Se (fig 9 et 10) ont un aspect très voisin. En comparant les figures 6 et 7 ou 9 et 10, on voit que le couplage spin-orbite ne modifie pas leur allure générale. Les structures de bandes de Ga S obtenues avec les deux variantes, charges effectives (fig 6) et données expérimentales (fig 8), pour les composantes hautes fréquences de la densité électronique, sont quasiment identiques avant couplage ℓ.s, c'est pourquoi une seule (figure 7) est présentée lorsque l'on en tient compte. L'énergie du sommet de la dernière bande de valence en Γ, avant détermination du couplage ℓs, définie le zéro de l'énergie pour ces cinq figures.

Les 36 électrons de valence occupent les 18 premières bandes.

Dans les deux corps, le premier quadruplet, situé entre -11 eV et -14 eV, est bien détaché. Il provient principalement de l'état s du chalcogéne (figure 11a) avec une contribution croissante de fonctions p_z des

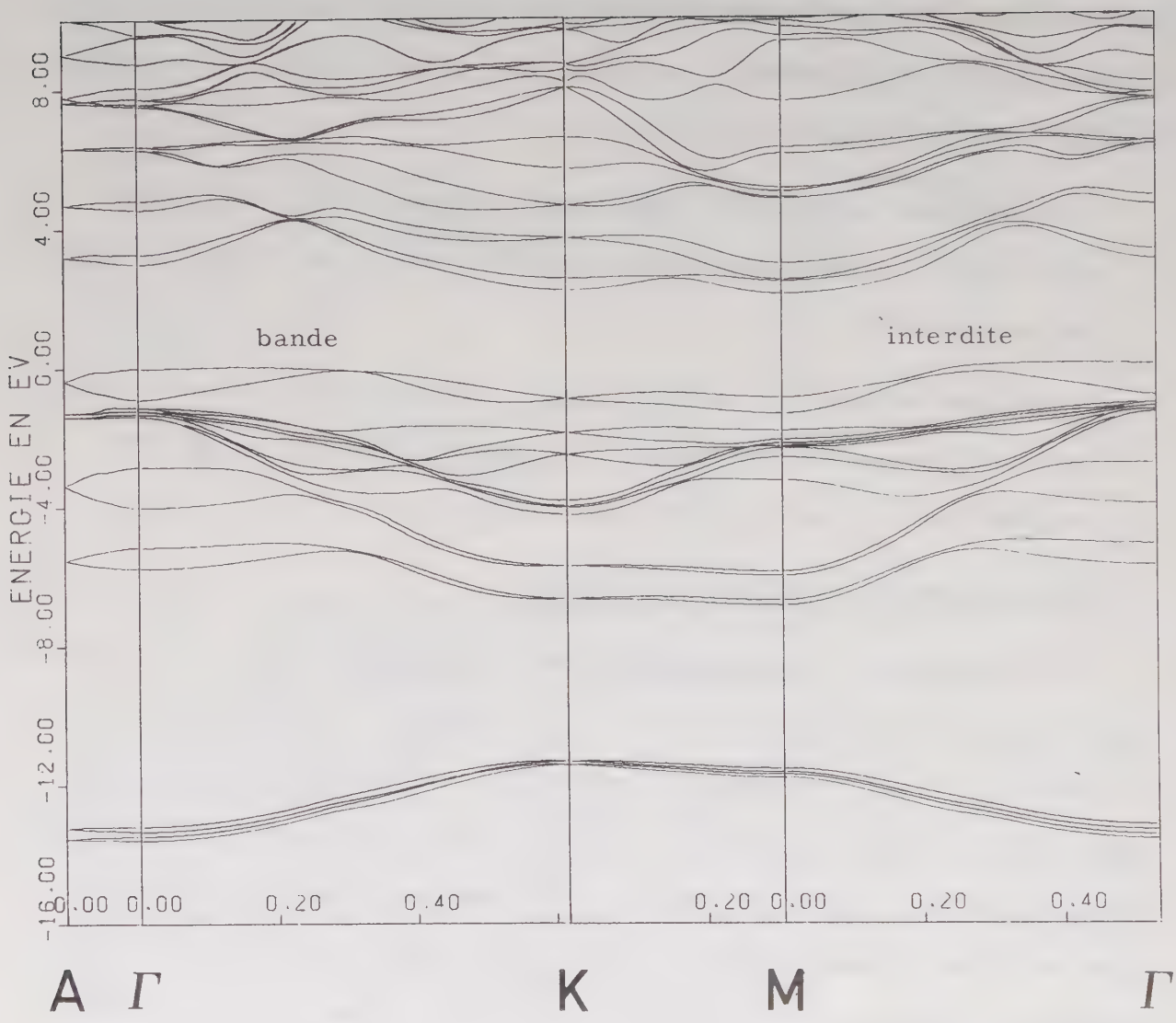


Figure 6 - Structure de bandes calculée de GaS sans couplage spin-orbite (variante : charges effectives)

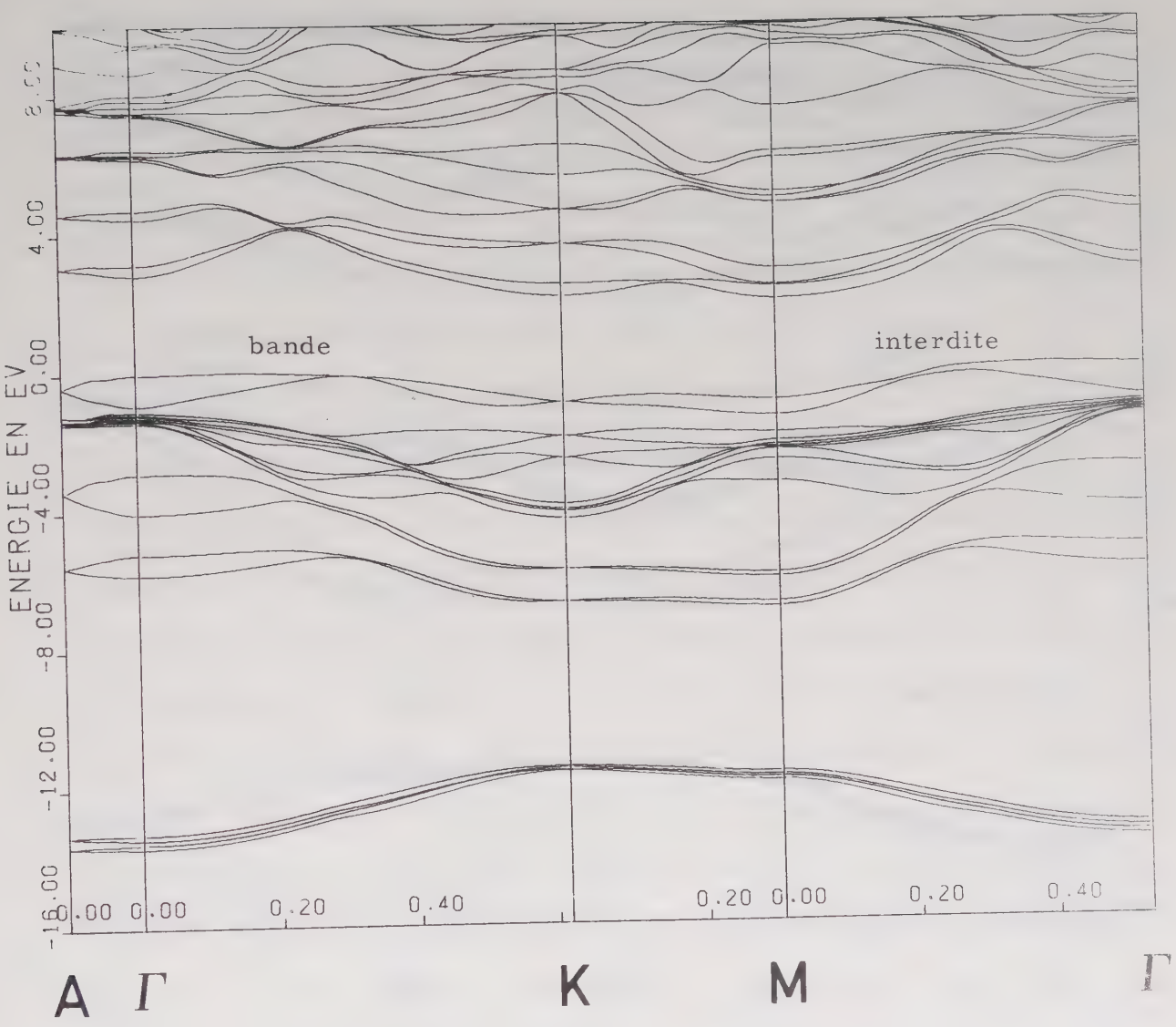


Figure 7 - Structure de bandes calculée de GaS avec couplage spin-orbite (variante : charges effectives)

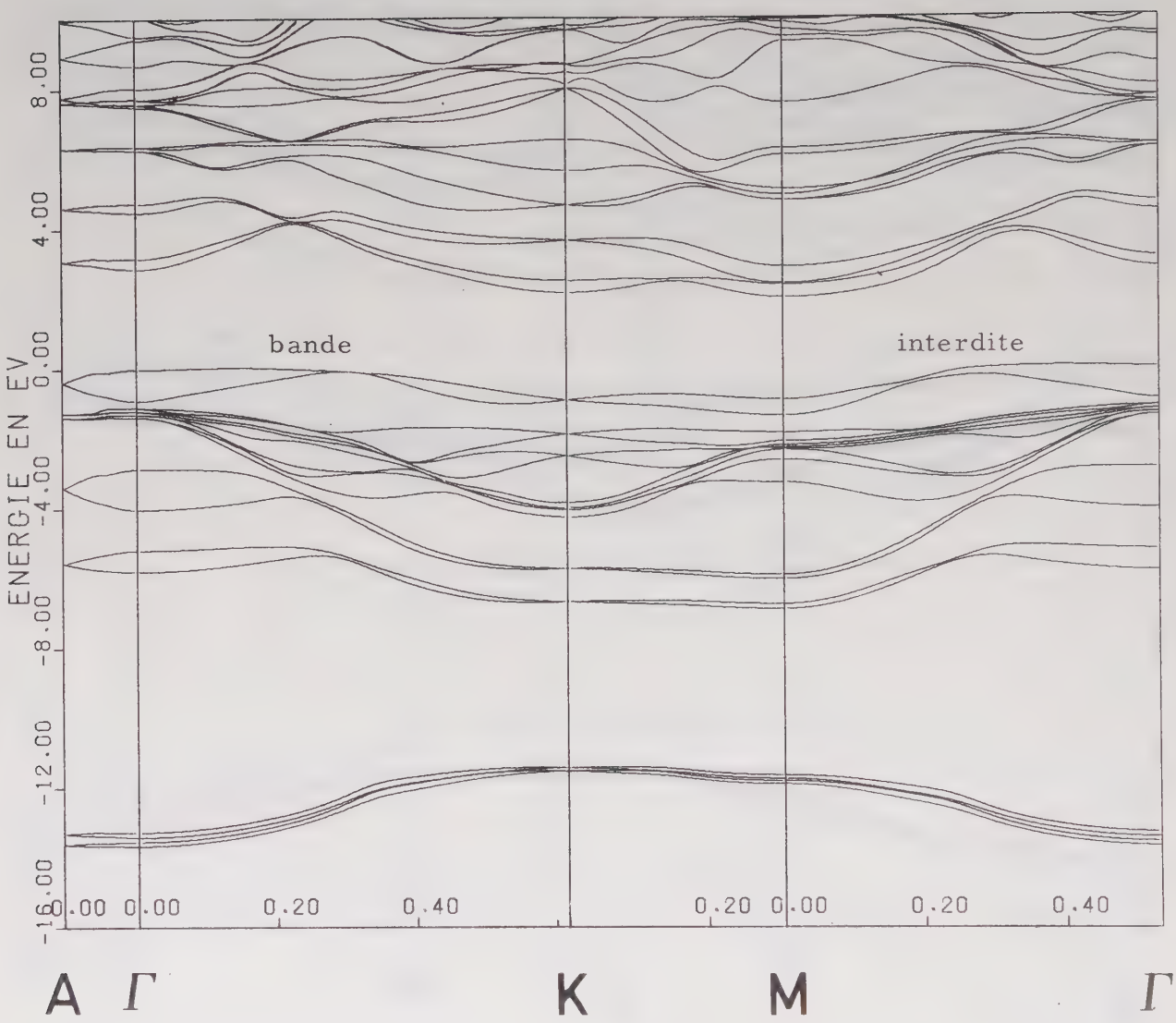


Figure 8 - Structure de bandes calculée de GaS sans couplage spin-orbite (variante : X)

deux éléments lorsqu'on s'éloigne du point Γ. Ces états sont localisés dans le demi-feuillet.

Les 14 bandes de valence suivantes sont plus enchevêtrées, la description en est plus aisée avec Ga S. En Γ, on trouve successivement :

- entre -6 eV et -2,9 eV, un quadruplet très écarté formé assez équitablement de fonctions s et p_z des deux éléments. Les signes des 4 contributions (figure 11b) montrent que ces niveaux participent fortement à la liaison transversale des demi -feuillets. En s'écartant du point Γ, l'énergie de ces quatre bandes croit légèrement.

- entre -1,4 et -1,1 eV, on trouve un double quadruplet très étroit formé de combinaisons liantes d'orbitales p_x et p_y, la contribution du chalcogène y est majoritaire ($\frac{3}{4}$ environ). En s'éloignant de Γ, ces bandes se séparent en deux groupes. Le premier correspond à des états p, combinaisons d'orbitales p_x et p_y, dont l'axe est parallèle à $\vec{k}$. Contrairement aux états s, le recouvrement entre ces états p croît fortement lorsque $|\vec{k}|$ grandit. Leur énergie baisse tellement qu'il se produit un "croisement" avec les bandes légèrement montantes du deuxième quadruplet (s, p_z). En bord de zone il n'y a pas échange total des caractères. Ce premier groupe de bandes est à l'origine de la très forte liaison horizontale du demi-feuillet. Le deuxième groupe de bandes p dont l'axe est perpendiculaire à $\vec{k}$, ne se mélange pas aux autres pour des raisons de symétrie. Leur énergie décroit en fonction de $|\vec{k}|$; cet effet est plus marqué le long de T(axe ΓK) que sur Σ(axe ΓM) si bien que, en K, les états du deuxième quadruplet (s, p_z) ont une énergie supérieure à celles des états p_x et p_y.

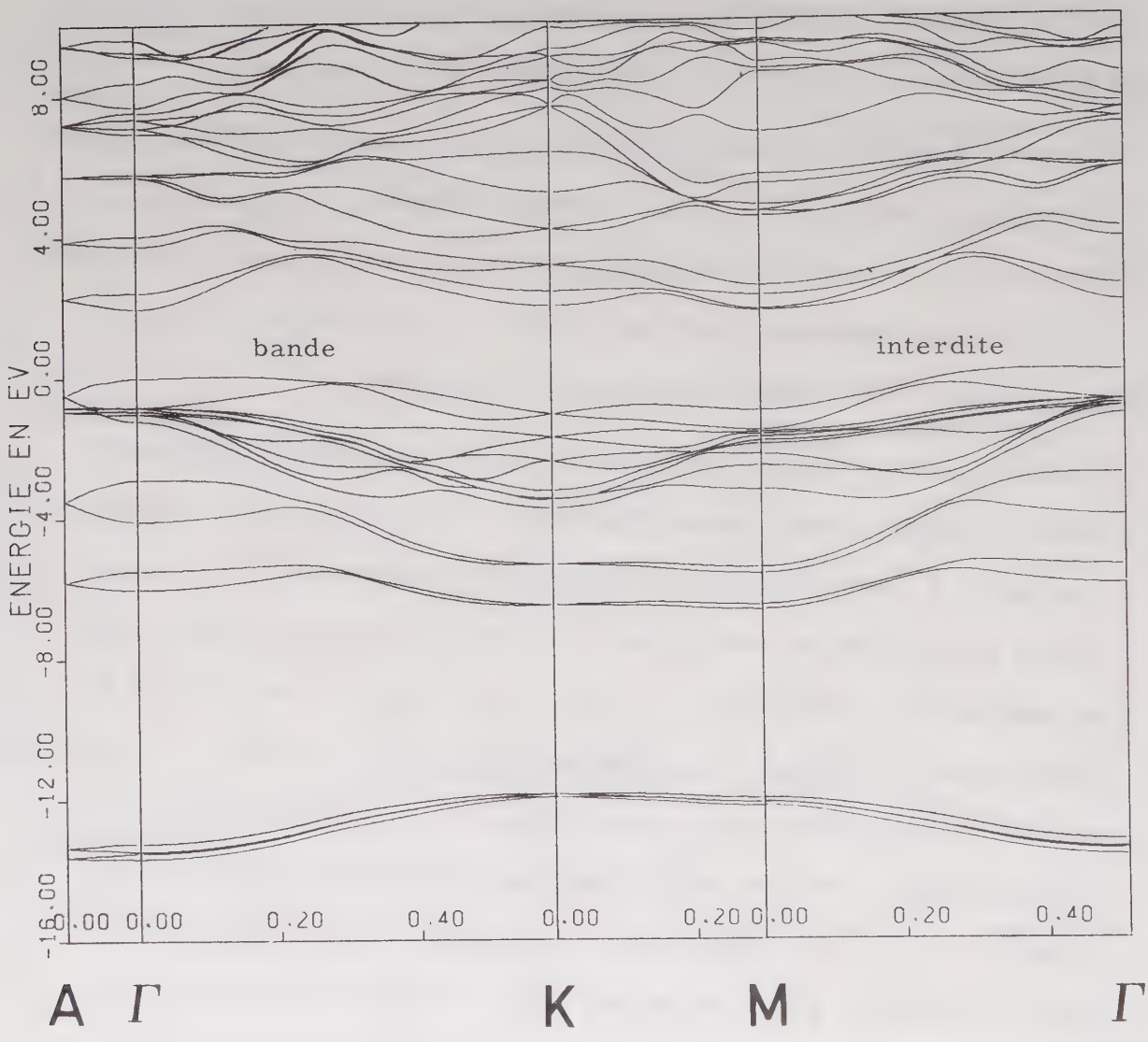


Figure 9 - Structure de bandes calculée de GaSe sans couplage spin-orbite (variante : charges effectives)

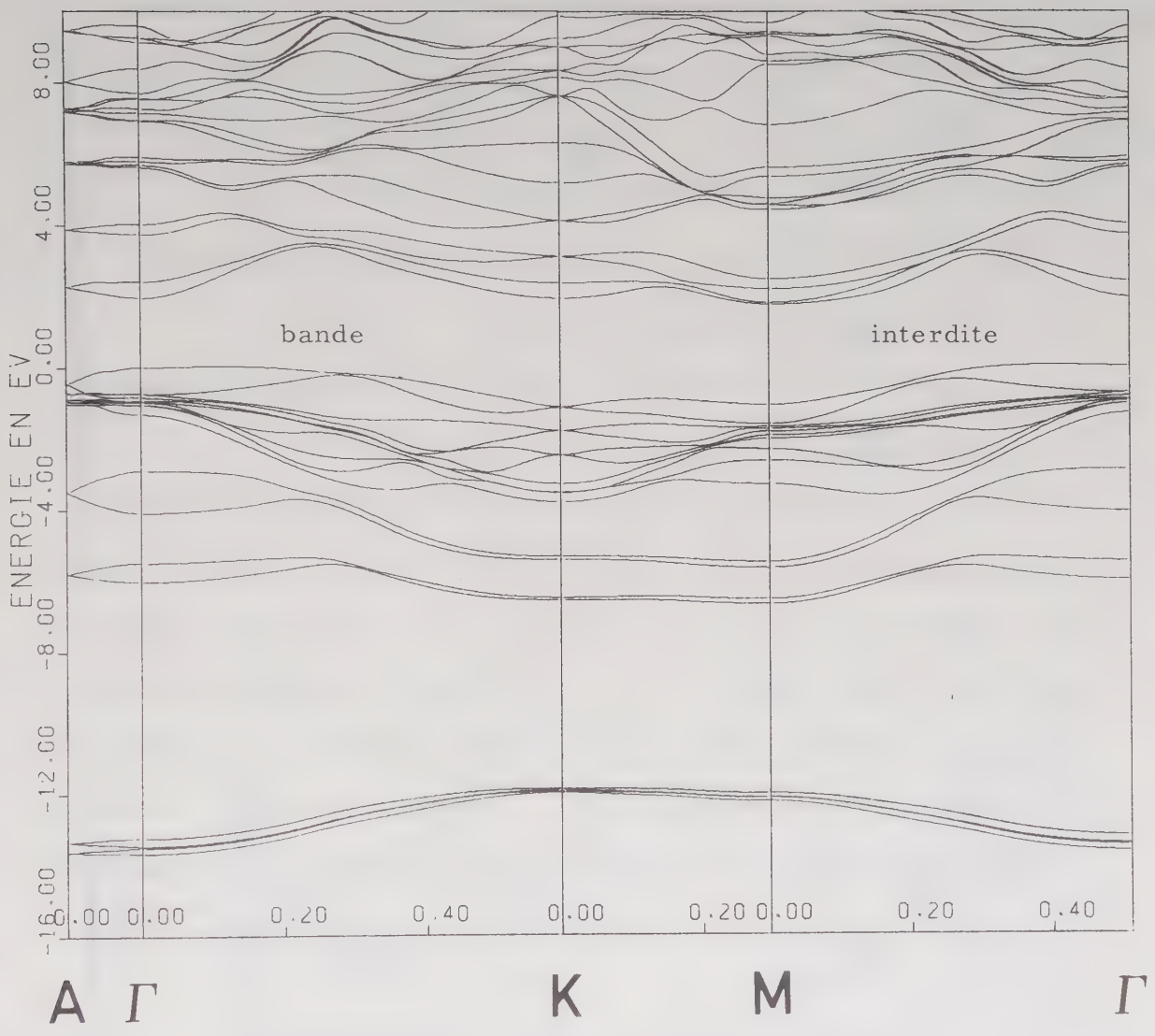


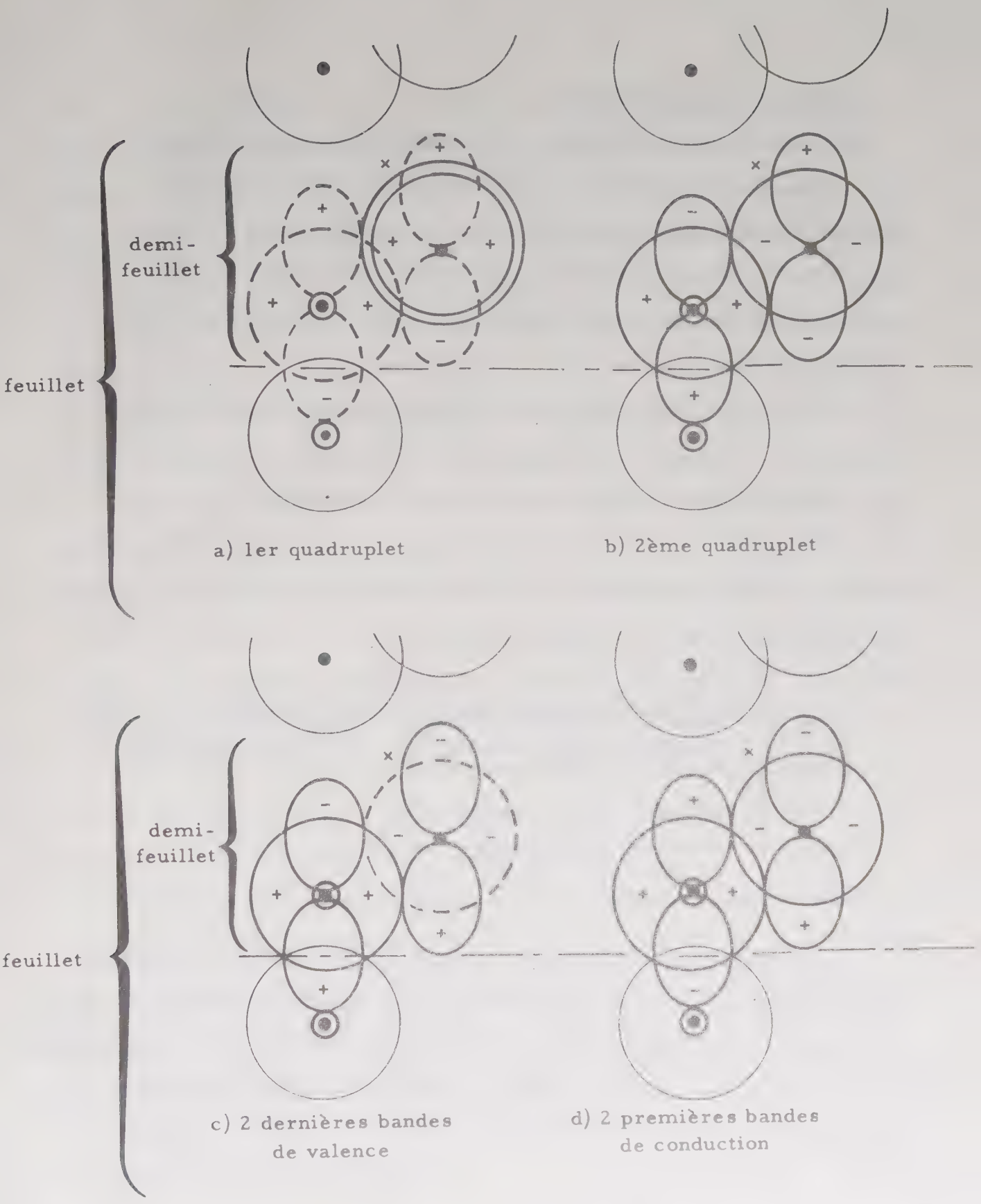
Figure 10 - Structure de bandes calculée de GaSe avec couplage spin-orbite (variante : charges effectives)

- entre -0,9 eV et 0 eV , on trouve le doublet des deux dernières bandes de valence qui sera étudié plus loin.

Dans le cas de Ga Se , ce doublet est plus écarté (1,4) eV) et encadre en Γ , les états p_x et p_y ce qui entraine quelques croisements supplémentaires (cf figures 9 et 10). Les bandes de conduction peuvent être décrite de manière semblable. On trouve successivement au point Γ :

- Le doublet des deux premières bandes de conduction formé d'états s et p_z et qui sera présenté plus bas.
- Un deuxième doublet de fonctions s et p_z combinées différemment. Ces quatre bandes ont une courbure positive en Γ .
- vers 6 eV , le double doublet des orbitales p_x et p_y combinées de manière antiliante dans le demi-feuillet (la contribution du métal y est majoritaire) et paires par rapport à σ_h . Les états impairs ont une énergie supérieure de 1,5 eV . Comme pour les bandes de valence, l'énergie du doublet de fonctions p d'axe parallèle à $\vec{k}$ décroit rapidement lorsqu'on s'éloigne de Γ ; ces bandes "coupent" les quatre premières bandes présentées plus haut et vont former en bord de zone (en K ou M) des bandes de conduction de nature différente de celle observée en Γ (cf infra).

La description en termes d'orbitales atomiques peut difficilement être poursuivie au delà de 8 eV. Pour des énergies inférieures, elle a permis, par des arguments qualitatifs, parfois implicites, sur les recouvrements entre fonctions d'ondes de deviner la pente ou la courbure des bandes selon leur nature et de comprendre comment elles se croisent.



◉ Ga ; ● chalcogène ; ——·—— plan de symétrie ; x centre d'inversio-

Figure 11 - Combinaison des orbitales p_z et p_x en Γ dans le demi-feuillet

3) Niveaux 3d du gallium

Les niveaux monoélectroniques 3d du gallium sont les niveaux de coeur d'énergie la plus élevée. Ils forment vingt bandes très plates qui n'ont pas été déterminées. Cependant, en chaque point de haute symétrie et pour chaque représentation, l'énergie du dernier niveau de coeur a été évaluée en même temps que la base restreinte c'est-à-dire avant couplage spin-orbite.

En Γ, les huit représentations irréductibles sur lèsquelles se projettent les orbitales d, permettent de distinguer le quadruplet formé par les états à $m=0$ de ceux obtenus par une combinaison d'états à $m=2$ et $m=-1$. Dans ce dernier cas, seule est connue l'énergie du niveau le plus élevé qui est majoritairement de type $m=2$. Les énergies d'interaction peuvent être estimées selon un schéma analogue à celui de la figure 5 :

m	Energies d'interaction entre feuillets	demi-feuillets	Ecart d'énergie entre les centres de quadruplets
0	4 meV	51 meV	24 meV
2	1 meV	8 meV	

Le rapport entre ces énergies d'interaction est conforme à la géométrie du cristal et à celle des orbitales d. Les valeurs trouvées, dues aux recouvrements entre atomes de gallium différents, sont loin d'être négligeables et sont de plus pratiquement identiques pour Ga Se et pour les deux variantes de Ga S .

L'écart d'énergie entre les positions centrales des quadruplets est dû au champ cristallin de symétrie C_{3v} . La valeur trouvée est sans doute un peu faible car nous n'avons utilisé que l'approximation V_{1c} pour estimer la variation de potentiel V_c sur les sites atomiques (cf p64-66). Il est regrettable qu'une seule valeur d'énergie de coeur ait été calculée par représentation, une deuxième aurait permis de distinguer, dans le champ cristallin, la composante dirigée le long de l'axe $z(\Delta m = 0)$ dont l'influence est analogue à celle constatée en effet Stark, de celle qui couple les états à valeurs de m différentes ($|\Delta m| = 3$) .

Au lieu de considérer l'écart entre les positions centrales des quadruplets, on peut examiner les écarts entre niveaux ayant les mêmes parités. Ces valeurs sont indépendantes de la parité par rapport à l'inversion et vont de 3 meV à 45 meV selon que les états sont pairs ou impairs par rapport à la symétrie horizontale. Pour des états bien localisés et donc semblables, une telle disparité ne peut provenir du seul champ longitudinal. La structure cristalline du feuillet à plan médian de symétrie (cf chapitre I) semble donc favorisée par l'action simultanée du champ cristallin et du recouvrement entre fonctions 3d d'atomes voisins.

La valeur moyenne de l'énergie de ces niveaux n'est pas un résultat intéressant. La valeur expérimentale de -18,5 eV pour Ga S et Ga Se , mesurée par photoémission électronique et confirmée par réflectivité, a en effet servi à ajuster la valeur moyenne du potentiel électrostatique /35,44/.

Les niveaux monoélectroniques d sont en réalité dédoublés (0,3 eV) par un couplage-orbite dont nous n'avons pas voulu rendre compte et qui se superpose aux effets décrits ci-dessus.

4) Densité d'états occupés, Comparaison avec les mesures de photoémission électronique

a) Préliminaires.

Le moyen le plus direct pour mesurer la densité d'états occupés est la technique de photoémission électronique. Le corps étudié est soumis à l'excitation de photons d'énergie $h\nu$; un montage recueille et compte les photoélectrons qui sortent de l'échantillon avec l'énergie cinétique ε. Certains dispositifs ne décomptent que les électrons émis dans une certaine direction. Le taux de photoémission $I(\varepsilon, h\nu)$ dépend normalement des densités d'état initiale et finale, cependant à haute énergie (XPS), il n'apparait pas de modulation due à la densité d'états des hautes bandes de conduction . $I(\varepsilon, h\nu)$ dépend aussi de la section efficace de photoexcitation qui peut varier très rapidement avec $h\nu$

Lorsque l'électron de conduction est émis sans avoir subi de collision, son énergie initiale E_i par rapport au vide est donnée par :

$$E_i = \varepsilon - h\nu \leqslant E_{Fermi} \leqslant 0$$

Lorsqu'il est possible de faire varier continuement ν (rayonnement synchrotron UV) , on peut distinguer les pics dus aux niveaux de valence ($\varepsilon - h\nu$ = cte) de ceux provenant des bandes de conduction (ε = cte) et par là atteindre les caractéristiques de bandes non peuplées d'énergie positive.

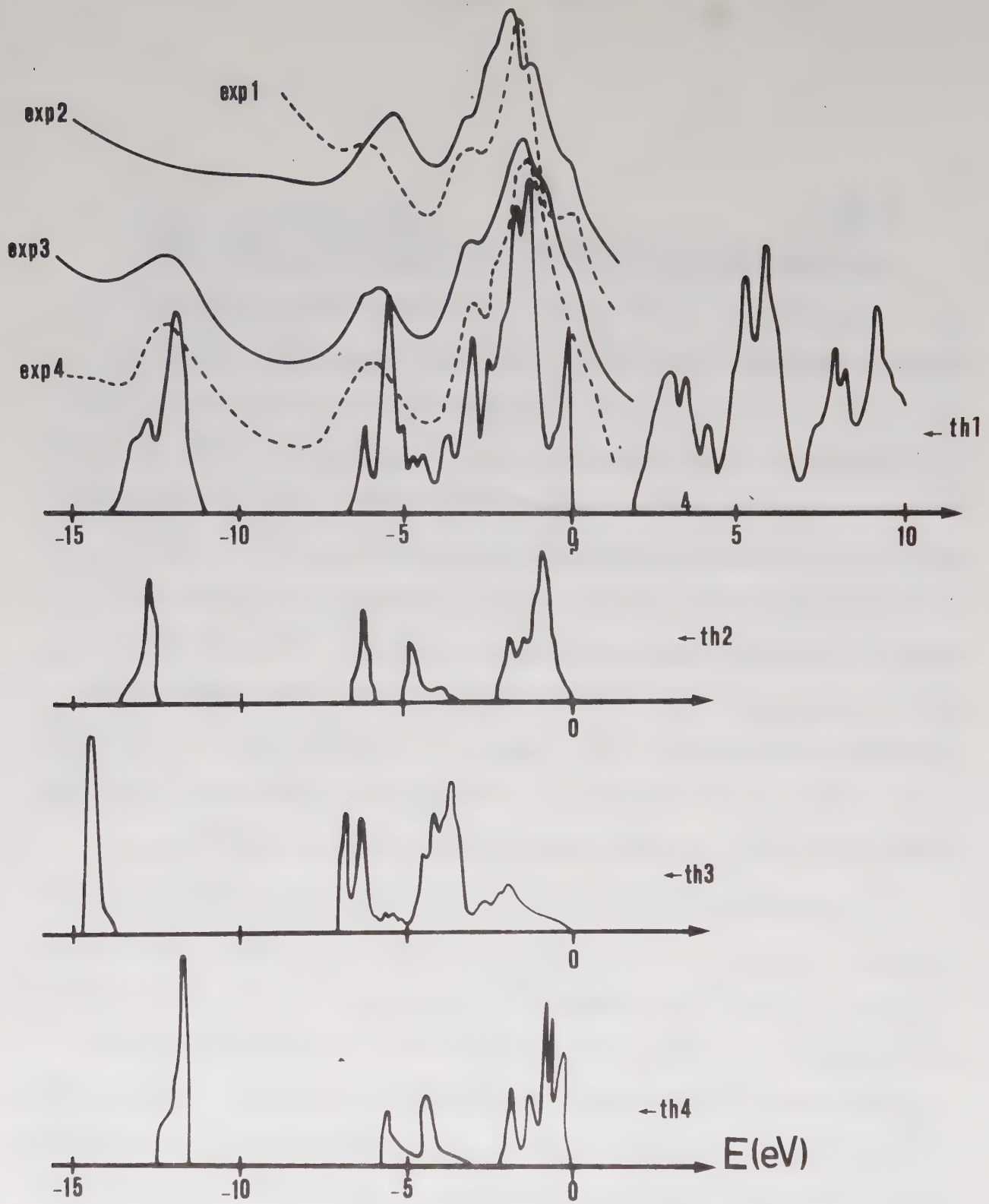
Les bandes de valence les plus profondes ne sont parfois accessibles que par la technique, plus imprécise, des rayons X ($\Delta h\nu$ = 0,5 eV). De plus certains spectres publiés présentent des répliques dues à la présence de raies parasites dans l'excitation.

b) Ga Se

Nous commencerons par Ga Se car ce corps a été plus étudié que Ga S en photoémission ainsi que dans les autres domaines d'ailleurs. Parmi les nombreux travaux /35 à 43/, les plus exhaustifs semblent être ceux de Thiry (X P S et U P S) et de Margaritindo et al.(U P S). La figure 12 montre une superposition de spectres et de densités d'états d'origine théorique. Parmi les modèles publiés antérieurement /44 à 50/, nous avons retenu celui de Schlüter(pseudo-potentiel empirique), celui de Nagel, Baldereschi et Maschke (liaisons fortes) et le modèle bidimensionnel de Mc Canny et Murray (liaisons fortes). Le modèle de Bassani et Pastori Parravicini conduit à une densité d'états de valence assez comparable aux résultats expérimentaux, il est cependant omis car les états de conduction y sont manifestement inacceptables. Certains pics ou creux des courbes théoriques sont crées ou exaltés par la technique d'échantillonnage.

Inversement les courbes d'origine expérimentale sont adoucies par une fonction d'appareil. La détermination du sommet de la bande de valence y est imprécise. Le seuil de photoémission, rarement publié, est fixé par exemple à 5,3 eV par Mc Evoy (cité par Thiry /35/) où à 6 eV par R.H. Williams (page 326 /51/) ; l'accumulation de charges électrostatiques semble en être la cause. Nous nous sommes autorisé un petit décalage latéral de ces courbes ainsi que le font plus ou moins explicitement tous les auteurs, ce qui renforce la ressemblance des spectres publiés (cf Thiry et Kowalczyk).

Les densités d'états proposées antérieurement suivent moins bien que la notre, les courbes expérimentales même si on leur applique des décalages différents.



Résultats expérimentaux

exp. 1 : Margaritondo (UPS à 28 eV)

exp. 2 : R.H. Williams (UPS à 32 eV)

exp. 3 : Kowalczyk (XPS)

exp. 4 : Thiry (UPS et XPS)

Résultats théoriques

th. 1 : densité proposée ici

th. 2 : Baldereschi (Schlüter)

th. 3 : Nagel, Baldereschi et Maschke

th. 4 : Mc Canny et Murray

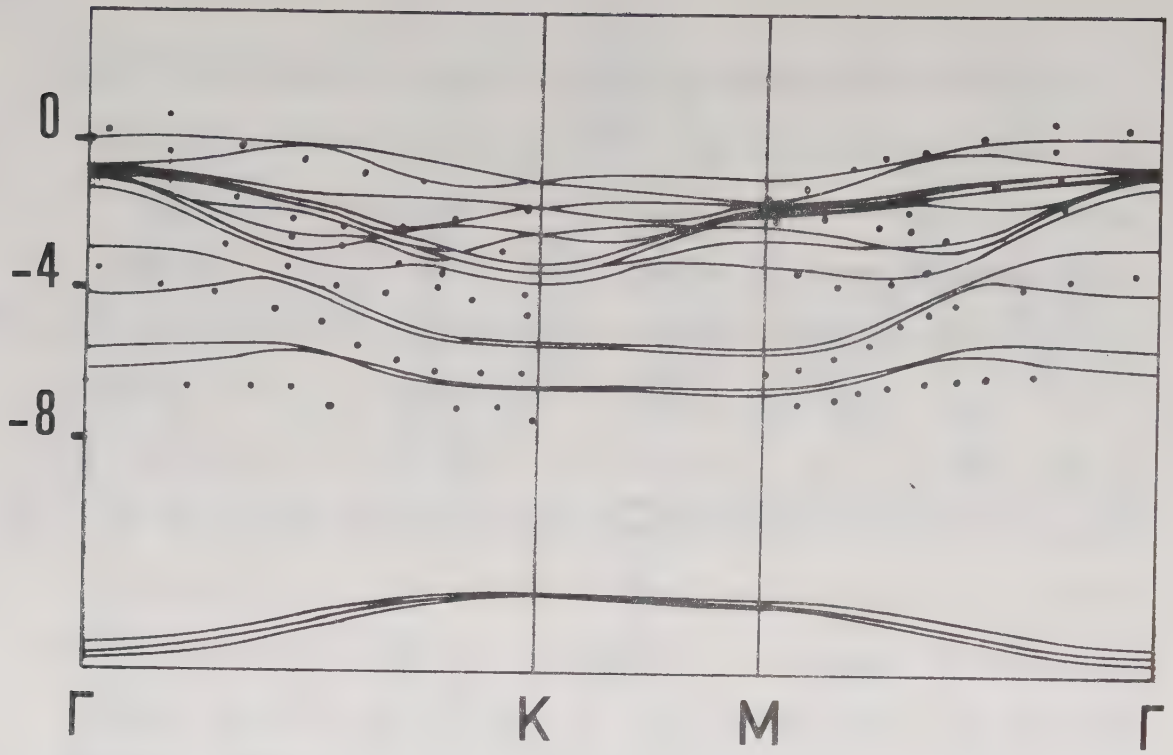
Figure 12 - Comparaison des densités théoriques d'états de valence et des spectres de photoémission électronique de GaSe

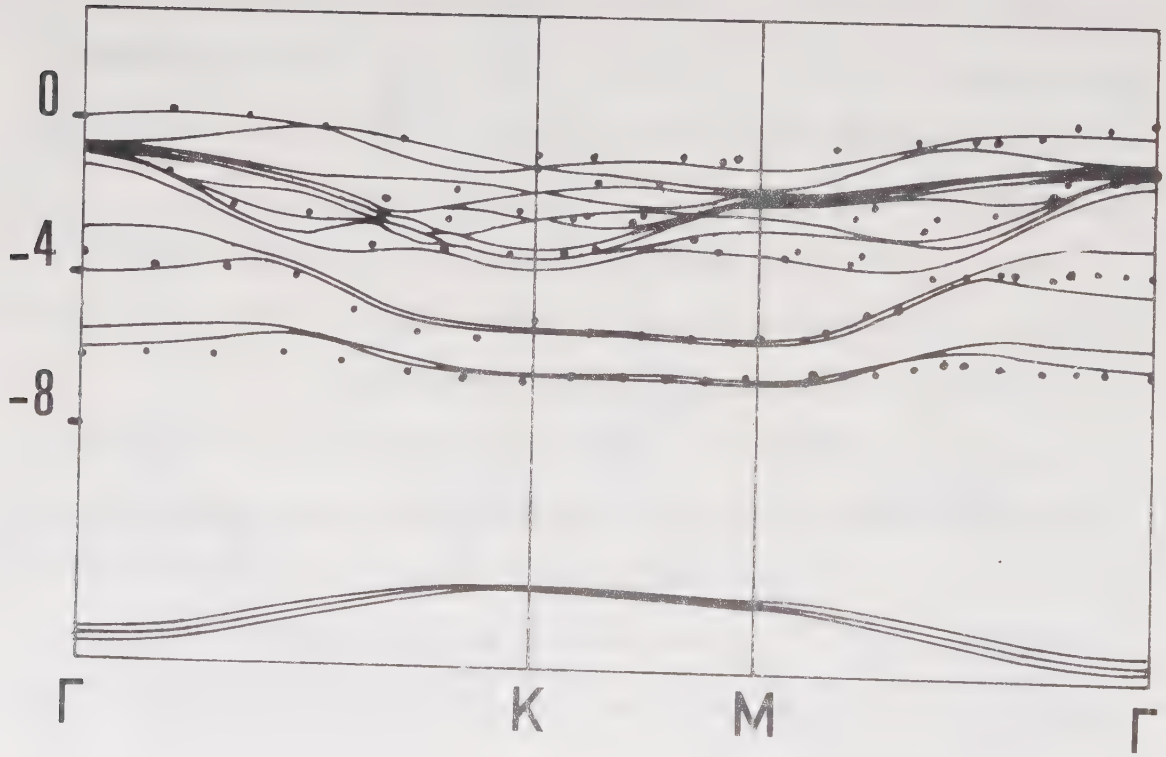
Ceci doit être précisé. Toutes les courbes présentent une bande de 8 électrons entre -15 et -10 eV et un spectre plus composite entre -8 et 0 eV qui se subdivise en deux sous-masses. Dans notre modèle la première, située entre -7 et -4 eV , contient 6,6 électrons par maille tandis que la deuxième en possède 21,4 entre -4 et 0 eV . Le rapport entre ces deux populations est sensiblement le même que celui entre les aires des surfaces situées sous les deux bosses des spectres expérimentaux. Plus importante encore est la forme de la deuxième bosse (de -4 à 0 eV) qui est à la fois assez symétrique et composite . La composante centrale, la plus importante, provient des bandes assez plates p_x et p_y du sélénium. Son bon positionnement est critique pour déterminer l'intensité du couplage par effet de spin avec les bandes immédiatement supérieures. Nous verrons plus loin que ce couplage qui permet la transition fondamentalement directe en polarisation perpendiculaire à l'axe c , est bien rendu par ce modèle.

Même si l'on tient compte de la fonction d'appareil, la densité "réelle" d'états semble ne jamais s'annuler dans l'intervalle [-4,0 eV] ce qui plaide pour un modèle à bandes enchevêtrées.

La technique encore plus récente de photoémission angulaire n'a été appliquée qu'à Ga Se . Elle est basée sur la supposition que, dans les lamellaires, le potentiel au voisinage de la surface de l'échantillon ne dépend que de z , c'est-à-dire que la composante de $\vec{k}$ perpendiculaire à l'axe c se conserve en cours d'émission. On en déduit $E_i(k)$ et

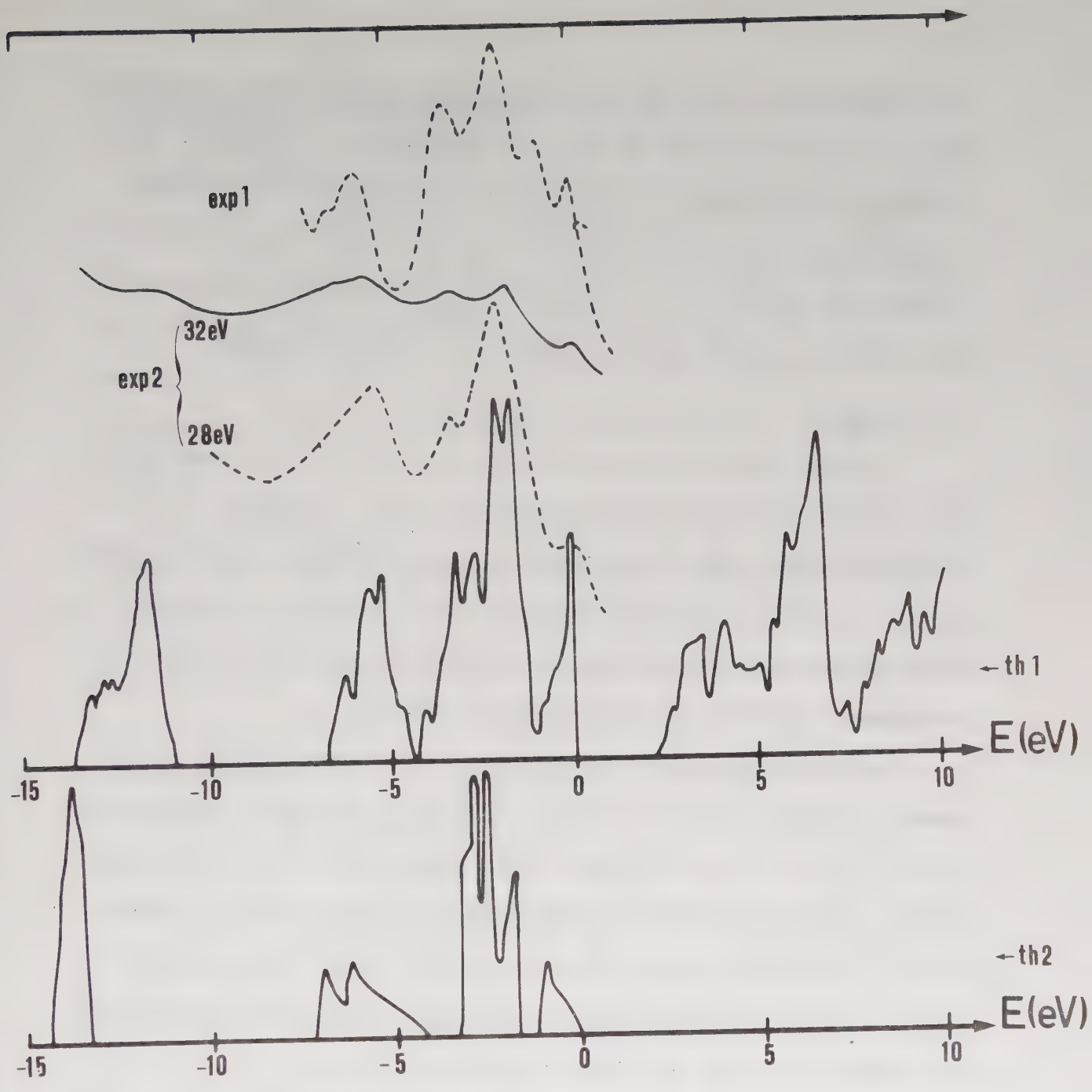
a/ Résultats de P.M. Williams





b/ Résultats de Thiry et al.

Figure 13 - Comparaison de la structure de bandes calculée de GaSe et des résultats de mesures de photoémission électronique angulaire



Résultats expérimentaux

exp. 1 : Shepherd (UPS à 40, 8 eV)

exp. 2 : Margaritondo (UPS)

Résultats théoriques

th. 1 : densité proposée ici

th. 2 : Balzarotti

Figure 14 - Comparaison des densités théoriques d'états de valence et des spectres de photoémission électronique de GaS

cette méthode est justifiée a posteriori par le fait que les spectres obtenues sont périodiques en $\vec{k}$. Une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux est présentée sur la figure 13. Les valeurs de E(k) fournies par Thiry et al. (fig. 13 b) /36/ sont peu éloignées de celles de P.M. Williams (fig.13 a) /41/ et sont en accord (presque) parfait avec la structure de bandes théorique.

c) Ga S

Les études sur la photoémission de Ga S /37, 51, 52/ sont guère plus nombreuses que les études théoriques /52/ . La figure 14 est l'analogue pour Ga S de la figure 12, le commentaire en serait pratiquement le même. Il n'est donné pour le présent modèle qu'une seule courbe de densité d'états, celle de la variante "X" , l'autre n'étant pas notablement différente à cette échelle d'énergie.

Par rapport à Ga Se , la différence la plus marquée est l'abaissement de la double raie centrale. C'est aussi vrai sur la courbe théorique (-2,1 et -1,8 eV pour Ga S contre -1,7 et -1,3 eV pour Ga Se) que sur les courbes expérimentales (sommets selon les auteurs en 1,7 ; 1,9 ; 2,1 pour Ga S contre 1,4 ; 1,6 ; 1,7 ; 1,9 pour Ga Se). Le couplage entre bandes par effet de spin s'en trouve diminué (cf infra) ce qui est conforme à l'observation.

Pour les deux lamellaires étudiés, les densités d'états occupés trouvées avec le modèle autocohérent sont en bon accord avec les résultats de mesures de photoémission. Les expériences faisant intervenir des transitions vers les premières bandes de conduction seront étudiées plus loin.

C) Etats entourant la bande interdite.

1) Gaps direct et indirect.

Les mesures d'absorption au voisinage du gap (/53 à 58/ pour Ga Se et /56 à 59/ pour Ga S) sont assez nombreuses et cohérentes si l'on tient compte de la température. Elles montrent qu'il existe une transition fondamentale indirecte d'énergie (très légèrement pour Ga Se) inférieure à celle de la transition directe pour laquelle on observe un bel exciton.

Les largeurs de bande interdite des modèles antèrieurs sont souvent conformes aux valeurs expérimentales ce qui est normal puisque les paramètres ont été ajustés pour les obtenir. Les structures de bandes à deux dimensions, ainsi obtenues, ne peuvent être correctes puisque l'intéraction entre feuillets diminuera par la suite ces valeurs de gap ; ce fait ne pouvait oublié à cause du comportement tridimensionnel bien connu de l'éxciton. Dans la plupart des modèles, la transition directe est en Γ et l'indirecte a lieu entre Γ(BV) et M(BC).

C'est aussi le cas pour le modèle présenté ici. Sur les structures de bandes de Ga S (fig 6, 7 et 8), on voit que les transitions directes au voisinage de M ont une énergie proche de celle du gap direct en Γ. Les valeurs de gaps ont été obtenues à partir de distances interatomiques mesurées à température ambiante, c'est pourquoi elles sont comparées aux valeurs expérimentales à 300°K , la correction excitonique ayant été faite.

Largeurs de gap en eV	Ga S			Ga Se	
	Calc.(charge)	Calc.(X)	exp.(300°K)	Calc.(charge)	exp.(300°K)
Gap direct	2,846	3,002	2, 95/58/	1,946	2,03 /54/
Gap indirect	2,008	2,080	2, 53/57/	1,743	1,98 /53/

Les valeurs obtenues par un calcul autocohérent sont évidemment moins bonnes que celles issues de méthodes paramétriques où les valeurs à ajuster sont précisément les largeurs de gaps. Il est à noter que si l'accord est très bon pour le gap direct, il l'est moins pour le gap indirect dans les deux corps (erreur de 12 à 20%).

2) Nature et forme des bandes, masses effectives.

Le doublet des deux dernières bandes de valence est relativement plat en énergie car il est formé au départ de Γ d'un mélange d'orbitales s et p_z qui a de faibles recouvrements dans le sens horizontal. Leur combinaison en ce point (fig 11 c) est telle que les liaisons transversales entre demi-feuillets et entre feuillets sont assez fortes. L'écart du doublet est donc important en Γ : 0,91 eV pour Ga S et 1,23 eV pour Ga Se. Rappelons que, dans ce corps les états p_x et p_y s'intercalent dans le doublet renforçant les admixtions par couplage spin-orbite. La bande de conduction présente trois minima : en Γ,M et K. Celui situé en Γ a l'énergie la plus élevée et l'état propre y est formé de combinaisons d'orbitales s et p_z (fig 11 d). Il se produit un changement partiel de caractère lorsqu'on s'éloigne de Γ si bien qu'après une sorte de croisement de bandes, il apparait, en M et K, une importante contribution p_x et p_y du gallium. Cette différence de nature entre les états au voisinage de Γ et ceux du bord de zone explique la diversité de comportement des gaps direct et indirect sous pression hydrostatique.

Pour Ga Se diverses techniques expérimentales ont été employées pour déterminer les masses effectives aux extrema de bandes : électro-réflectivité /60/ , électroabsorption /61/ , en effet Faraday /62/ , effet magnéto-Stark et phénomènes de transport /63,64/. Elles fournissent des valeurs assez cohérentes.

Les valeurs théoriques des masses effectives, données par les dérivées secondes de $E(k)$, sont très proches de celles obtenues par la règle de somme sur $\vec{P}$ (cf équation A-V-10) lorsqu'il n'est pas encore tenu compte du spin. Le tableau suivant permettra de les comparer aux valeurs mesurées. Les masses effectives théoriques de Ga S y sont aussi présentées, mais sans contre partie expérimentale car les données sont trop rares /65/.

Masses effectives rapportées à la masse de l'électron.		Trou en Γ		Electron en Γ		Electron en M	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Ga Se	$m \perp c$	-2,10	0,8	0,217	0,17	$m_x = 0,340$ $m_y = 1,09$	0,5
	$m // c$	0,217	0,2	0,287	0,3	1,95 m_o	1,6
Ga S	$m \perp c$	-2,30		0,286		$m_x = 0,359$ $m_y = 0,945$	
	$m // c$	0,286		0,466		0,739	

Compte tenu des incertitudes d'origine expérimentale, l'accord est bon à l'exception de la masse perpendiculaire du trou en Γ . Nous trouvons en effet une forte masse effective négative qui correspond à une courbure légèrement positive de $E(k)$ en centre de zone et qui devient rapidement négative plus loin ; dans notre modèle le maximum absolu de la bande de valence n'est pas situé en Γ mais à côté. Cette éventualité n'est pas à rejeter a priori car la valeur expérimentale de $0,8\ m_o$ provient d'une mesure de mobilité de trou, quel qu'il soit ; de plus les mesures de photoémission angulaire de P.M. Williams (cf supra, fig. 13 a) tendraient à confirmer cette forme de bande. On peut aussi envisager que, sans remettre en cause l'allure générale des bandes, il reste une incertitude sur la dérivée seconde, presque nulle, de $E(k)$ et qui est due au fait que les calculs sont effectués sur une base trop restreinte.

Il faut remarquer qu'aucune valeur de masse effective n'est donnée dans les modèles antérieurs et qu'en particulier la bande de valence citée en référence 66 a une courbure positive en Γ sans que ce fait soit signalé.

3) Transitions fondamentales

Si l'on ne tient pas compte du spin, les états propres de valence et de conduction en Γ ont des parités opposées par rapport à la symétrie horizontale, les transitions directes n'y sont donc autorisées qu'en polarisation parallèle à l'axe c . L'interdiction est partiellement levée lorsque le couplage spin orbite est pris en

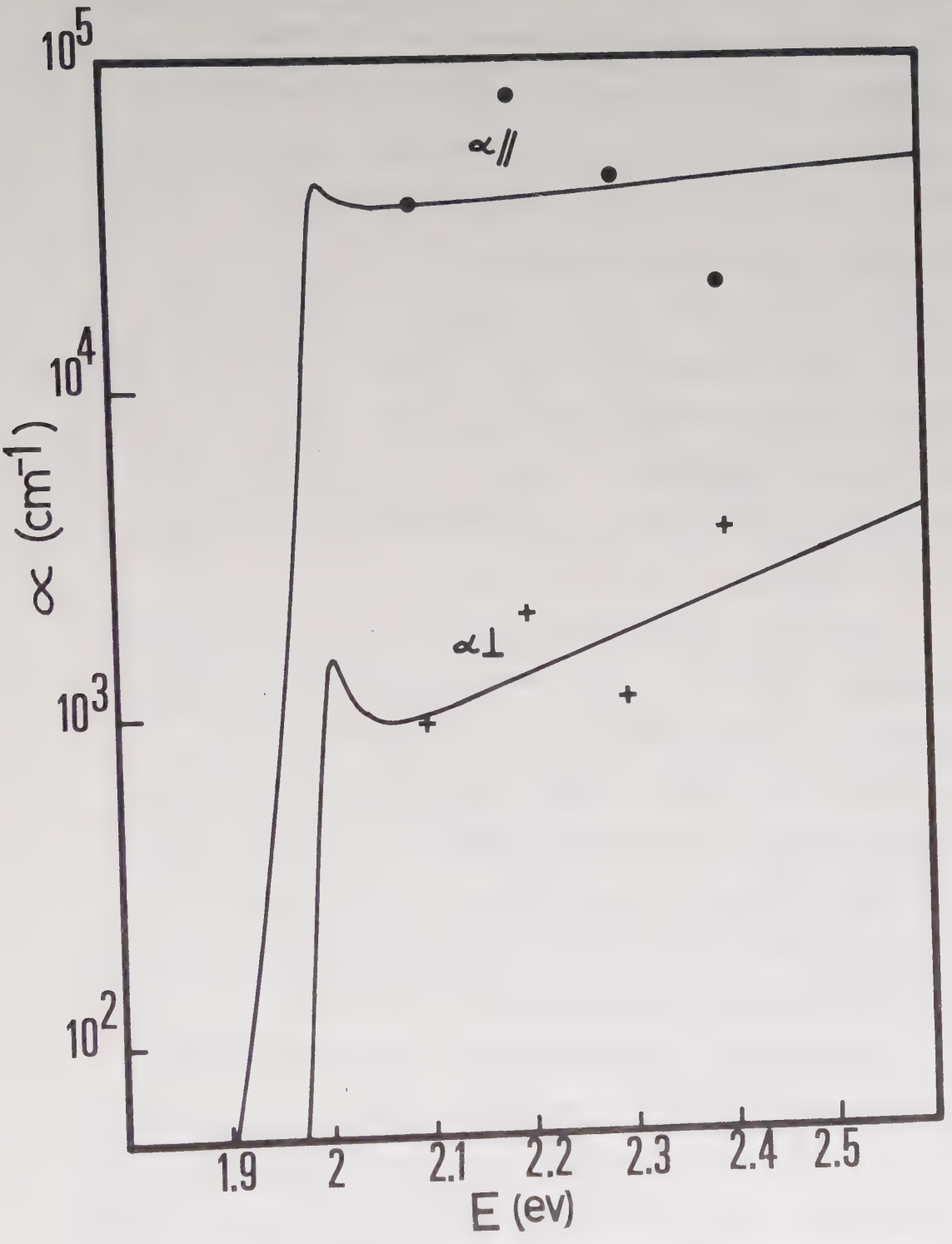


Figure 15 - Coefficients d'absorption de GaSe au voisinage du gap

compte /67/ . Cet effet est visible sur les courbes de coefficients d'absoption obtenues par Le Toullec et al. /68/ au voisinage du gap de Ga Se (fig 15). Les valeurs de α que nous avons déterminées pour les deux directions de polarisation sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Il est normal que les points calculés oscillent autour des courbes expérimentales car les transitions électroniques sont déterminées sur un faible échantillonnage de la zone de Brillouin puis stockées dans une sorte de multicanaux de 100 meV de large . Nous avons par ailleurs calculé directement les forces d'oscillateur de la transition en Γ pour les deux directions de polarisation : leur rapport, de 40, est exactement celui mesuré en bord de bande.

Ceci montre que les diverses bandes de valence sont correctement positionnées en Γ par le modèle autocohérent, puisque leur mélange par couplage spin-orbite est correctement estimé.

Les effets excitoniques marquent fortement le spectre d'absorption de Ga Se . Le degré d'anisotropie de la paire électron-trou varie suivant les interprétations (cf. par exemple /62 ou 64/) , mais dans tous les cas l'exciton est considéré comme tridimensionnel avec des masses réduites positives.

Les transitions électromagnétiques virtuelles qui interviennent dans les transitions fondamentales indirectes ont lieu en des points $\vec{k}$ proches du plan médian de la zone de Brillouin ($k_z \neq 0$). Elles obéissent donc aux mêmes règles de sélection que la transition directe, ce qui a été constaté expérimentalement /53/.

D) Propriétés diélectriques.

1) Transitions électroniques et permittivité $\varepsilon(\omega)$.

L'examen de la structure de bandes devrait permettre de trouver les singularités de la densité conjointe d'états et donc de préciser la nature des transitions d'énergie supérieure à celle du gap.

L'écart d'énergie entre la dernière bande de valence et la première bande de conduction présente plusieurs extrema de valeurs très proches (2,8 eV pour Ga Se) un voisinage de M et K. Les transitions correspondantes sont, comme pour le gap direct, interdites en polarisation perpendiculaire à l'axe c et ne donnent lieu, en réflectivité, à aucun effet excitonique notable qui puisse ressortir sur le fond continu.

Les premières transitions autorisées ($E \perp c$) partant des avant-dernières bandes de valence de type p_x, p_y ou (s, p_z). En Γ, nous trouvons, pour Ga Se, cinq minima de densité conjointe d'états pour lesquels la transition est autorisée : 2,69 ; 2,92 ; 3,35 ; 3,46 et 3,73 eV. Il apparait, de même en M, plusieurs minima entre 3,5 et 3,9 eV. Les spectres de réflectivité ne présentent que deux singularités, d'origine excitonique, à 3,25 et 3,77 eV, valeurs mesurées à 300° K /61/.

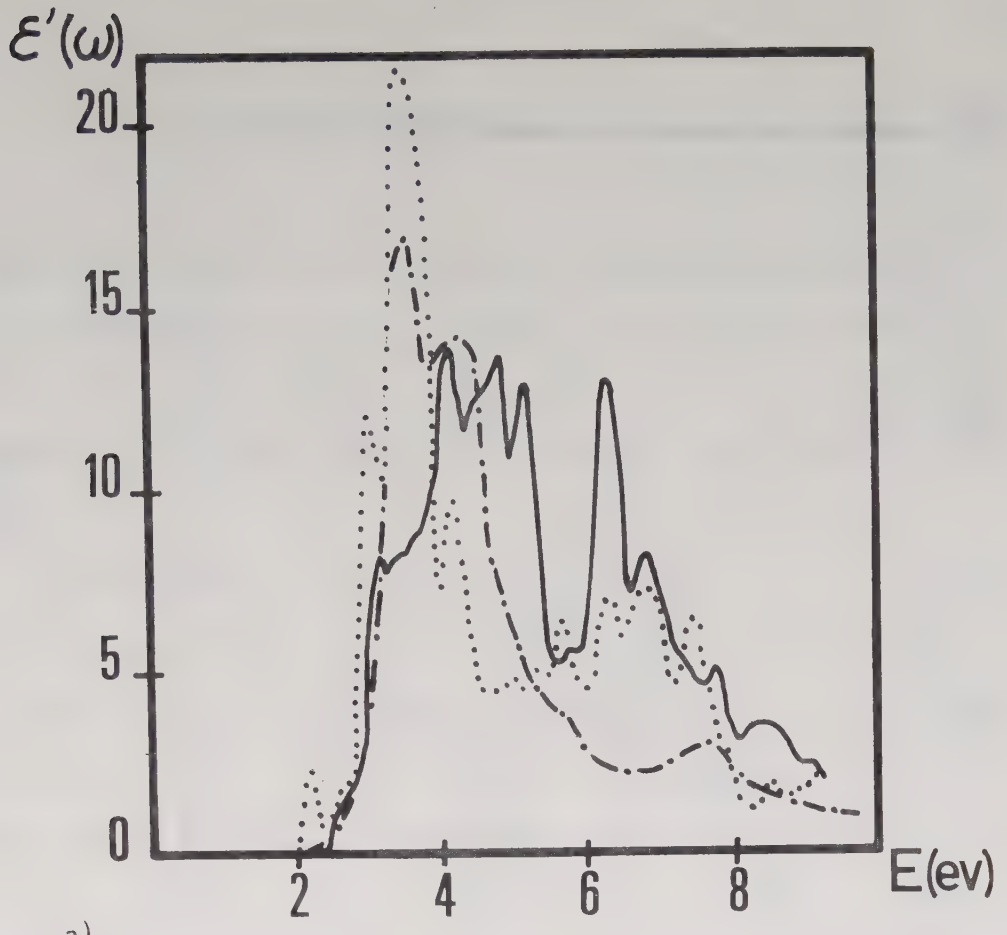
Il serait ridicule de présenter une indexation pour toutes les singularités apparaissant à des énergies supérieures, la littérature est parfois édifiante de mauvaise foi à ce sujet ! Il est préférable de calculer les grandeurs qui prennent en compte toutes les transitions

et de les comparer aux résultats expérimentaux correspondants. Nous avons déterminé les premières courbes de la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la permittivité diélectrique, entre 0 et 9 eV , pour les deux directions de polarisation en intégrant les effets de plus de 10000 transitions théoriques.

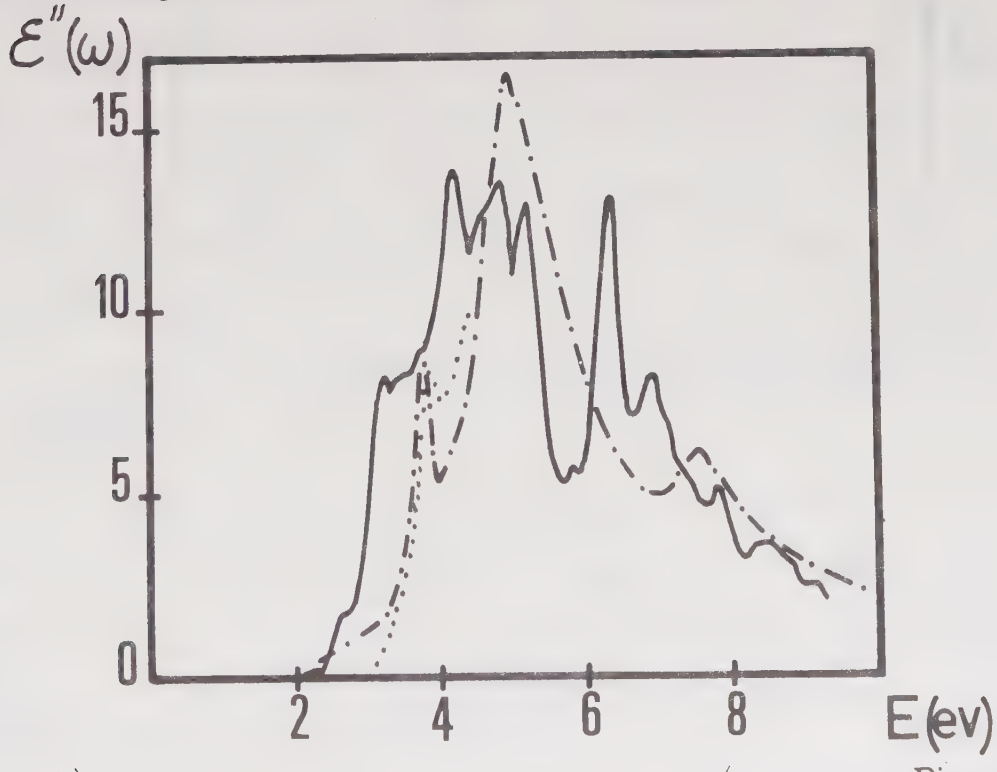
Une transformation de Kramers-Kronig est nécessaire, dans un sens ou dans l'autre, pour comparer des grandeurs différentes telles que $\varepsilon''(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$. Dans les deux cas, les imperfections de mesure ou de calcul retentissent sur l'ensemble de la transformée, c'est pourquoi les deux types de comparaison sont présentées.

Les courbes théoriques donnant $\varepsilon''(\omega)$ dans les deux directions de polarisation sont présentées sur la figure 16-a pour $GaSe$, l'anisotropie des propriétés optiques des lamellaires y apparait clairement. Nous avons superposé les résultats de Grandolfo et al. /69/ issus des mesures de Bassani et al. /70/ . Il est remarquable que les premières valeurs théoriques soient du même ordre de grandeur que celles d'origine expérimentale alors que les états initiaux et finaux des transitions sont construits sur la base très peu "physique" des ondes planes. L'accord est même bon entre 2 et 5 eV en tenant compte de l'inclinaison par rapport à la normale du faisceau non polarisé.

Les mesures de Piacentini et al./73/ et de Sasaki et al./61/, faites sous faible incidence (10°), conduisent à des courbes différentes (fig. 16-b). Les résultats plus anciens de Mamy et al./72/ n'y figurent pas car ils sont moins précis que ceux de Piacentini mais

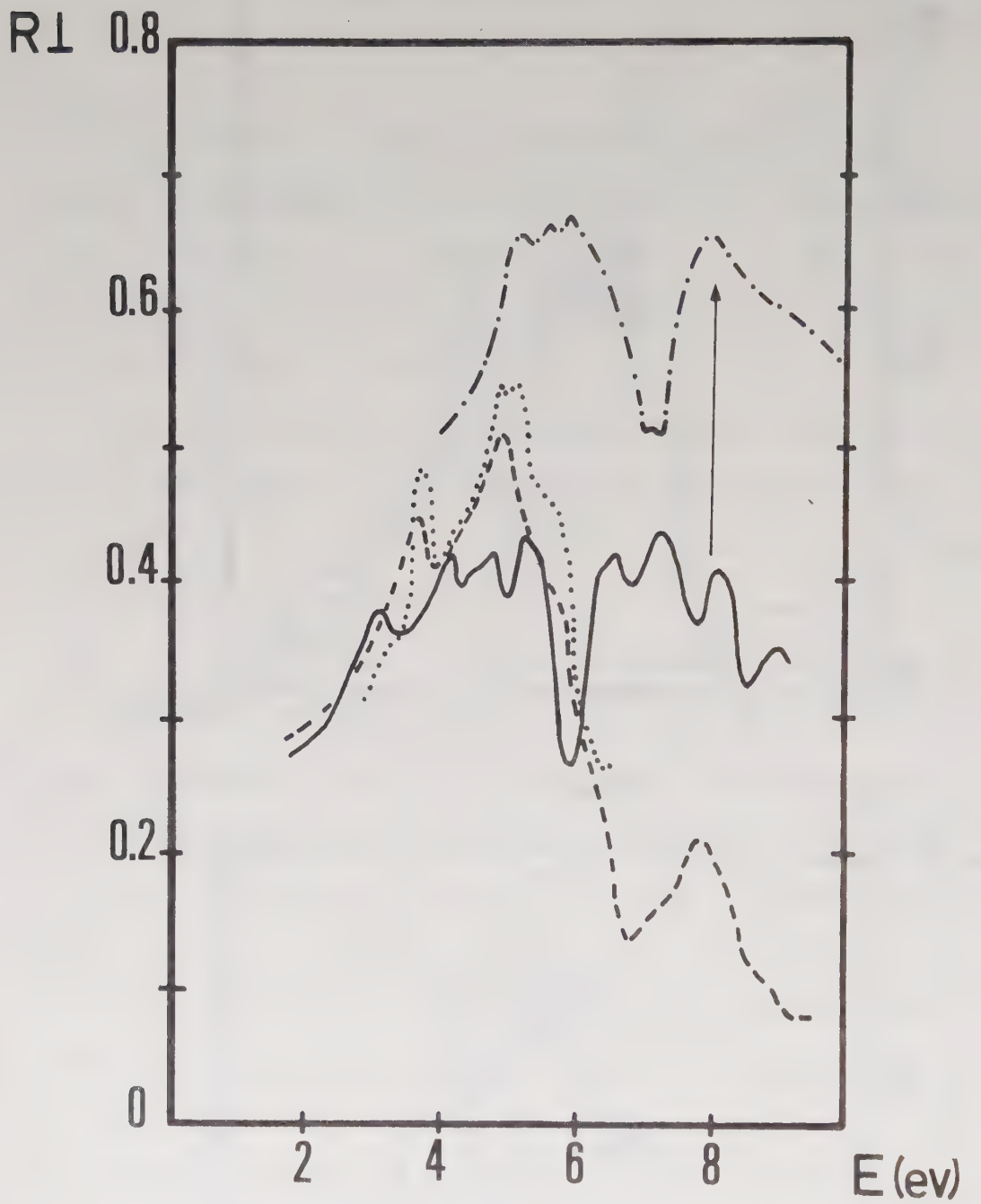


a) Exp : —·—·— Grandolfo ; calculé : ——— $E \perp c$ ····· $E \parallel c$



b) $E \perp c$ calculé ——— ; Exp. —·—·— Piacentini et al. ····· Sasaki et al.

Figure 16 - Partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la permittivité diélectrique de GaSe



Expérimental
- – – – – Bassani, Greenaway et Fischer
. . . . . Schlüter, Camassel et al.
— · — · — Piacentini, Olson et al.
(courbe décalée de 0,2 vers le haut)

Calculé ——————

Figure 17 - Courbes de réflectivité de GaSe en polarisation $\perp$ c

paraissent assez voisins. Les courbes théoriques et expérimentales ont une forme générale assez similaire mais paraissent décalées les unes par rapport à l'autre d'environ 0,5 eV . Peut être les bandes de conduction supérieures sont-elles trop basses dans notre modèle ?

La comparaison directe des spectres de réflectivité en polarisation perpendiculaire et sous faible incidence n'apporte pas de réponse (fig. 17) . Les mesures de Schlüter et al./72/, publiées sans courbe de ε'' , confirment les mesures de Bassani et le modèle en dessous de 6 eV . Au delà les deux courbes expérimentales divergent en intensité ; la courbe théorique semble suivre celle de Piacentini avec un décalage de 1 eV .

Pour alléger la présentation des résultats concernant Ga S , seuls sont donnés les spectres de réflectivité (fig. 18). La disparité entre les courbes expérimentales est un peu moins grande que pour Ga Se mais les valeurs trouvées par Bassani et al./70/ sont, encore une fois, systématiquement plus faibles que celles de Piacentini et al./73/ à partir de 6 eV. La courbe théorique suit assez bien ces dernières avec toutefois un décalage, déjà observé avec Ga Se , d'environ 0,5 eV .

Le modèle autocohérent fournit, en résumé, une description quantitativement assez fidèle de l'ensemble des transitions électroniques d'énergie inférieure à 9 eV. Le décalage constaté doit provenir du positionnement des bandes de construction dont l'énergie serait systématiquement un peu faible. En effet, celle des bandes de valence ne peut être mise en cause comme l'a montré la comparaison avec les mesures de photoémission.

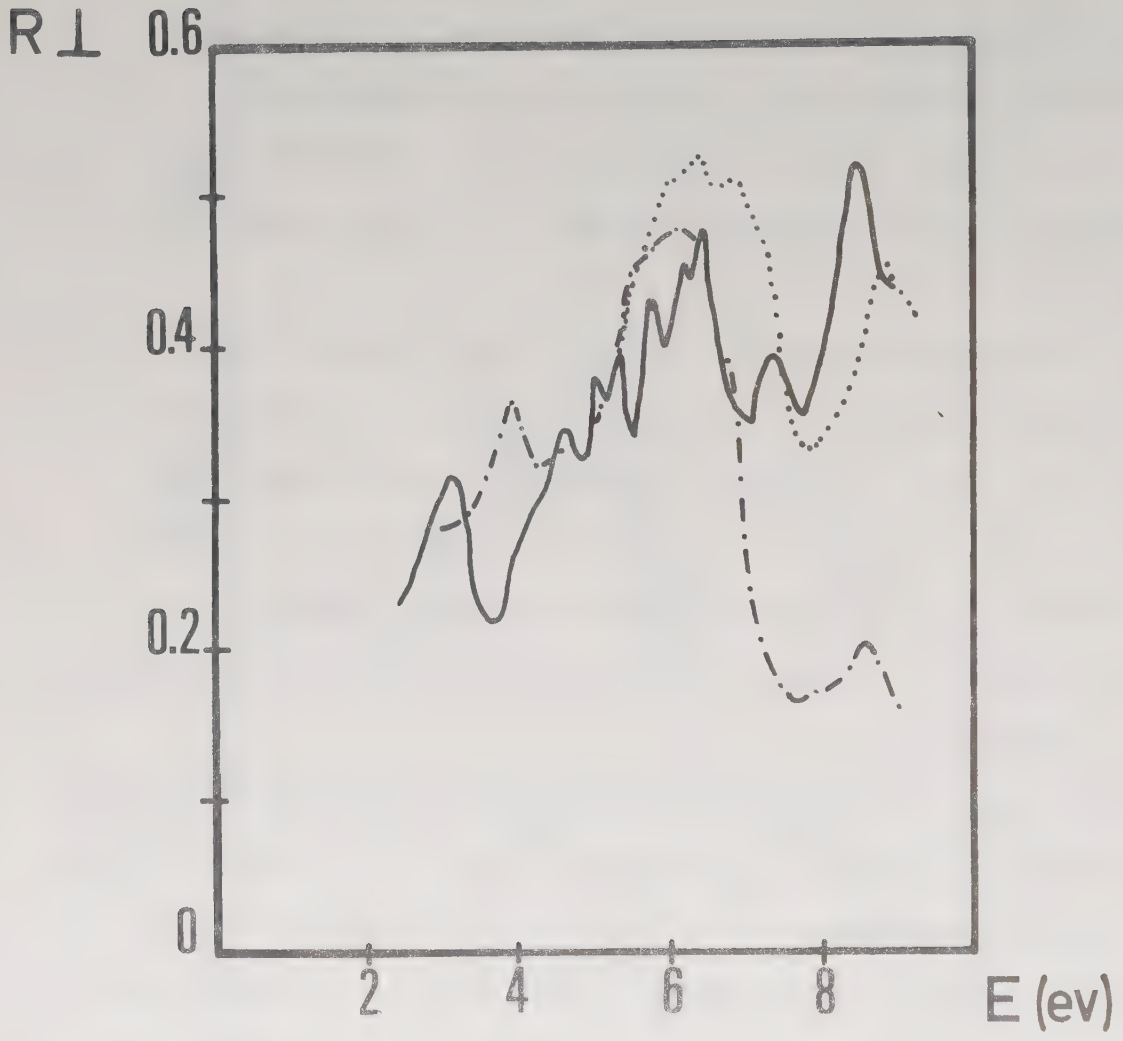


Figure 18 - Courbes de réflectivité de GaS en polarisation ⊥ c

Ceci est d'ailleurs normal, un modèle autocohérent doit en premier lieu rendre compte de l'état fondamental, la précision de la description des excitations ne venant que par surcroît.

Une comparaison des courbes théoriques de $\varepsilon''(\omega)$ et de celles obtenues par mesure de pertes d'énergie d'électrons est superflue. En effet les résultats /74/ y sont moins précis et du même ordre de grandeur que ceux obtenus par des méthodes optiques.

2) Permittivité statique $\varepsilon(q)$

Les valeurs approchées de $\varepsilon(\vec{q})$ ont été déterminées selon la formule (II-17) pour GaS et GaSe. Ces quantités ne peuvent être établies qu'aux noeuds du réseau réciproque, origine non comprise. On observe que ces valeurs sont généralement assez stables d'un pas à l'autre de l'itération ; les cas d'instabilité traduisent le fait que la formule (II-17) n'est pas applicable, c'est-à-dire que la matrice ε_{pq} n'est pas purement diagonale. Ceci ne remet pas en cause la convergence du processus itératif.

En utilisant les valeurs déterminées aux noeuds du réseau réciproque, on peut tracer des courbes $\varepsilon(q)$ correspondant à des trajets parallèles aux directions "importantes" (100), (110) et (001).

- Ces courbes sont décroissantes, si l'on tient compte des oscillations observées dans le cas (100), et tendent vers 1 lorsque q augmente.

- Bien qu'elles soient définies par peu de points, on voit que ces courbes sont non seulement très différentes mais encore que leur prolongement "naturel" à $q = 0$ semble dépendre de la direction suivie. Ces extrapolations $\varepsilon(0)$ sont à comparer aux valeurs expérimentales ε_∞ qui sont anisotropes. Dans la direction (001), l'accord est bon avec les mesures de Le Toullec et al. /68/ : 5,75 contre 5,76 pour GaSe et 5,03 contre 4,95 pour GaS. Les anciennes valeurs de Leung /75/ ou de Brebner et Déverin /cf 74/ sont plus éloignées. Lorsqu'on suit un trajet perpendiculaire à l'axe c, la valeur théorique estimée de $\varepsilon(0)$ est toujours

très inférieure à la valeur expérimentale. Cela est dû au fait que le vecteur le plus court du plan xy, (100), qui fournit donc l'estimation de $\mathcal{E}(0)$ a déjà un module de près de un K_F (rayon de la sphère de Fermi) alors que (001) est environ 5 fois plus court.

Si l'on excepte les oscillations, l'allure des courbes calculées $\mathcal{E}(q)$ rappelle celles de la théorie de Penn /34/ ou de Brust /76/. Cependant les paramètres effectifs (K_F, E_g, ...) sont fortement anisotropes ce qui en modifie la signification.

E) Densité électronique

Des cartes de densité d'électrons de valence ont été dressées à partir de leurs composantes de Fourier. La présentation de la densité totale qui est théoriquement la seule à considérer pour un calcul autocohérent, n'aurait pas pu faire apparaître les détails de la liaison chimique. Plutôt que de tracer des courbes d'isodensité, nous avons choisi de représenter des densités croissantes par des nuances de gris plus appuyées. Ce choix permet de distinguer un creux d'un sommet de densité.

Nous donnons ici pour chacun des deux corps deux coupes (Fig. 19 à 22) l'une verticale, l'autre horizontale.

Les coupes verticales (Fig. 19 et 22) sont faites selon les plans (110) et passent par les centres des atomes. On y voit le contenu de deux mailles élémentaires juxtaposées ou, ce qui est plus parlant, deux feuillets superposés. Les chalcogènes sont les boules noires à centre gris et les atomes de gallium sont gris clair à centre blanc.

Par cette simple description on voit que le mécanisme d'orthogonalisation a bien repoussé les électrons des bandes de valence loin des noyaux. Les charges électroniques effectives déterminées

par étalonnage au voisinage des sites atomiques (cf pp. 44-7) peuvent surprendre :

	Ga	chalcogène
GaSe	0,764	3,392
GaS	0,915	3,344

La somme des charges électroniques effectives portées par une molécule est proche de 4. Les 5 électrons manquants sont soit simplement éloignés des noyaux, soit répartis assez uniformément dans la maille. Selon que l'attribution des charges manquantes se fait à parts égales ou en proportion des charges effectives, le cristal sera covalent ou ionique.

La forme des répartitions électroniques démontre l'existence de liaisons covalentes qui sont de deux sortes. La première qui relie métal et métalloïde d'un même demi-feuillet se manifeste par un bourrelet sur les coupes (110). Ces liaisons obliques sont encore plus visibles sur les coupes horizontales (Fig. 20 et 21) faites aux cotes où l'effet est le plus marqué.

D'autres liaisons covalentes sont à l'origine du pont intermétallique qui relie les demi-feuillets. Elles se manifestent par un "ménisque" de charges bien détaché sur les figures 19 et 22.

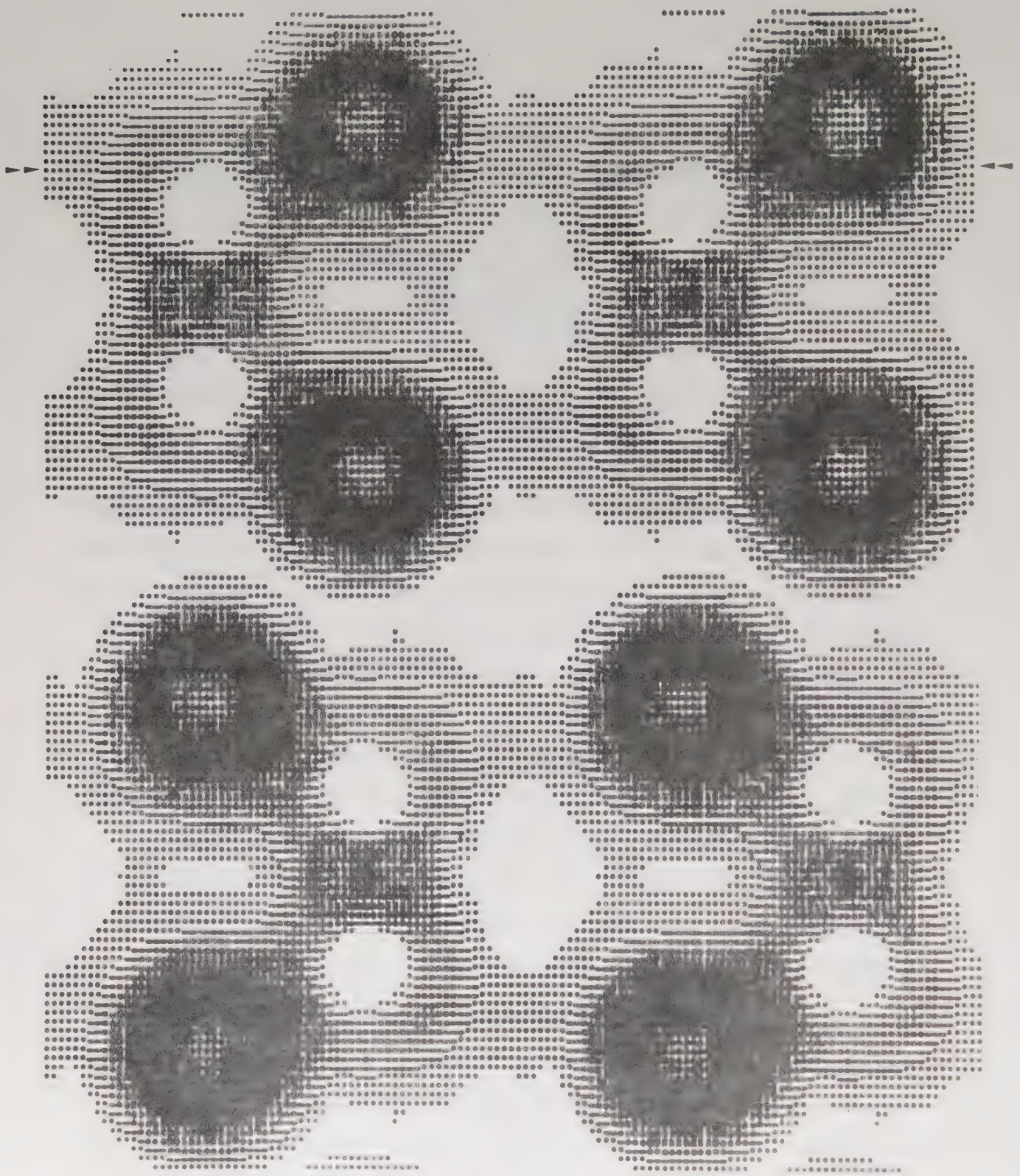


Figure 19 Densité électronique de GaSe

Electrons de valence Coupe verticale (110)

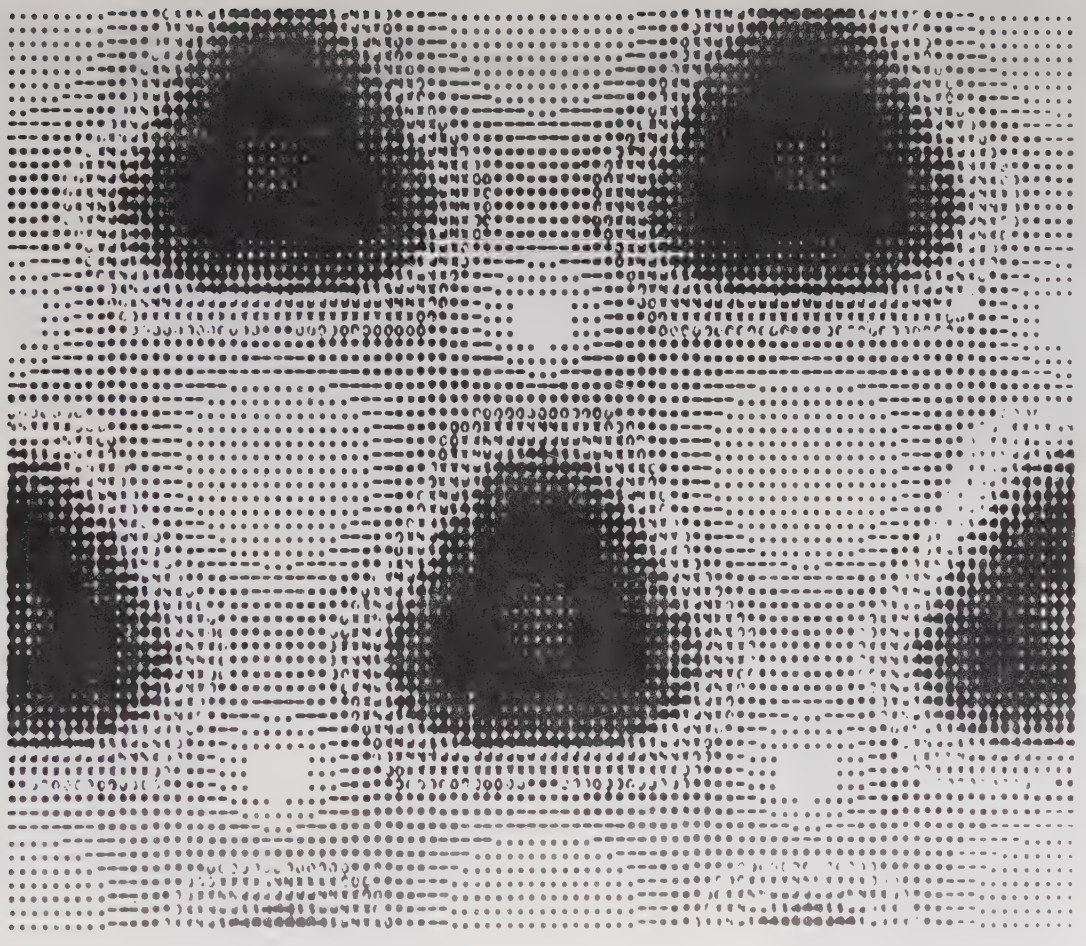


Figure 20 *Densité électronique de GaSe*

Coupe horizontale en z =0,141 (voir flèche fig.19)

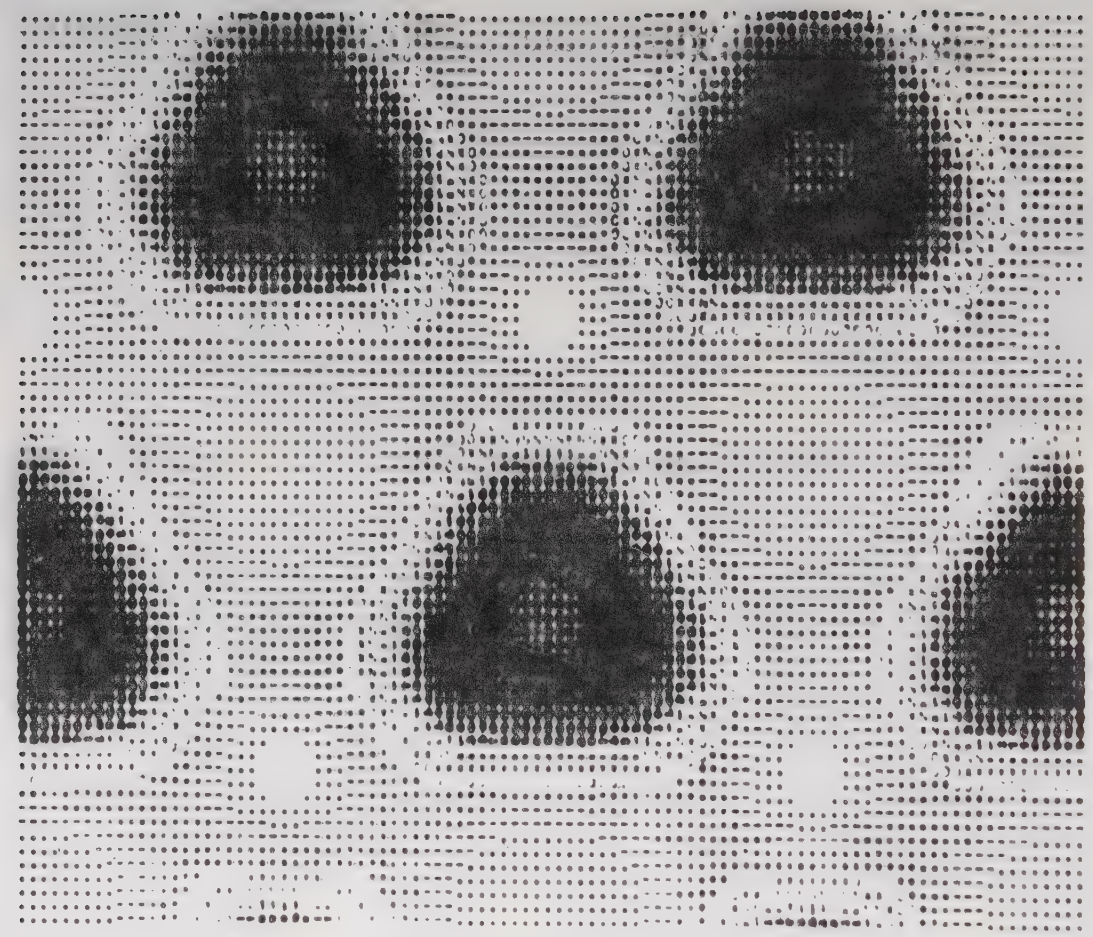


Figure 21 *Densité électronique de GaS*

Coupe horizontale en z=0,136 (voir flèche fig.22)

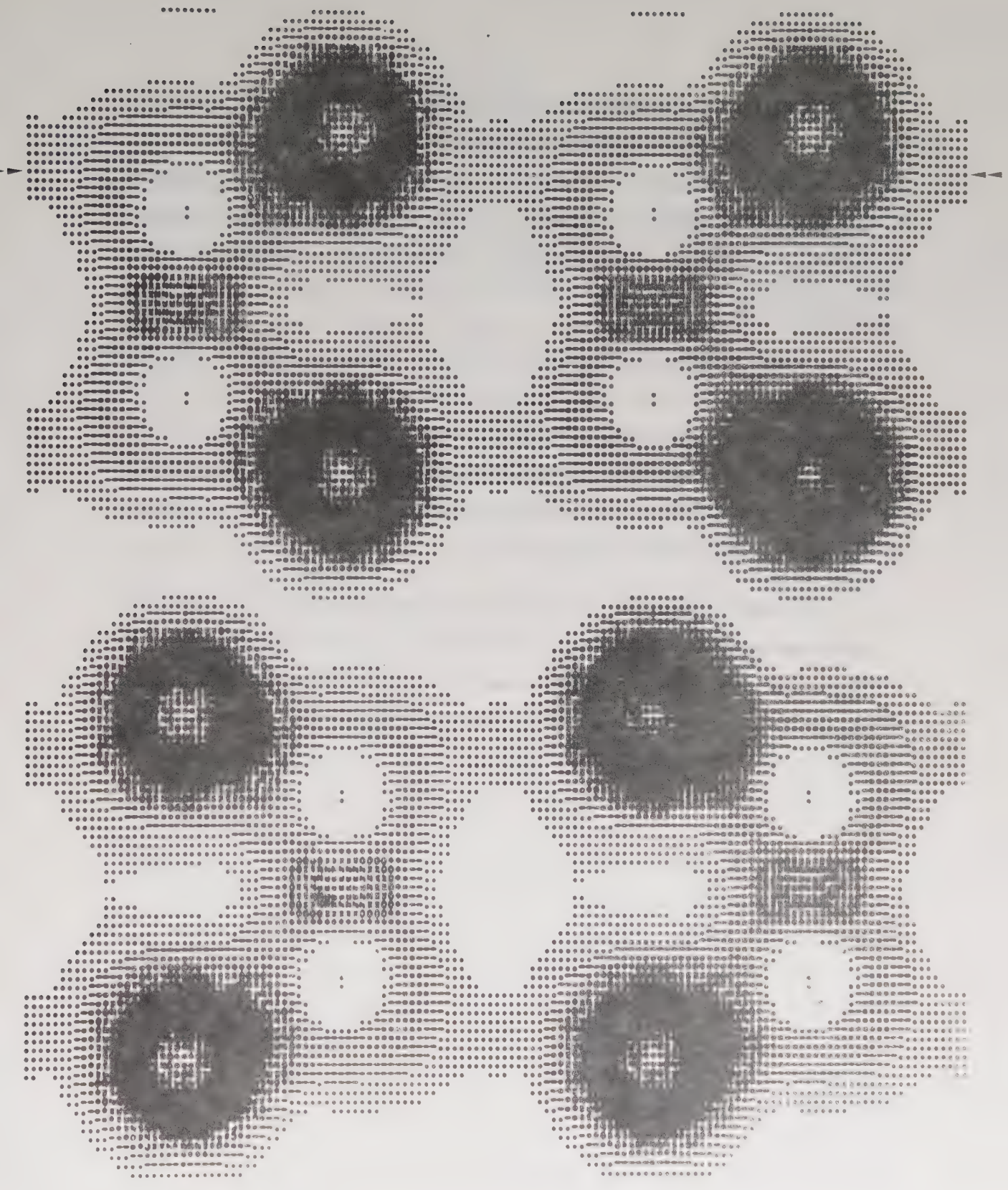


Figure 22 Densité électronique du GaS
Electrons de valence Zone irréductible (1/4).

Un léger pont électronique semble montrer que la liaison inter-feuillet n'est pas purement de type Van der Waals. Ainsi donc, toutes les variétés de liaison chimique (même la métallique) semblent apparaître simultanément dans ce modèle. Cela provient du petit nombre de contraintes auxquelles il est soumis et de la forte hétérogénéité du matériau.

D'autres modèles avaient déjà été publiés avec des cartes de densité électronique /45, 77/. Ils conduisent à une répartition de charges moins réaliste car ils ne sont pas autocohérents et ne tiennent pas compte de l'orthogonalité des états de coeur et de valence ; la densité électronique externe y est maximale sur les noyaux au lieu d'être minimale.

La détermination expérimentale de la densité électronique d'un de ces corps (GaS) n'a fait l'objet que d'une publication /78/. Les cartes y présentent un relief plus accidenté que dans celles du modèle mais l'accord d'ensemble est bon.

CONCLUSION

On appelle propriétés électroniques d'un matériau l'ensemble des caractéristiques qui ont pour origine les états participant à la liaison chimique ou qui y sont sensibles. Ceci exclut l'influence des phonons ou des niveaux monoélectroniques éloignés de plus de vingt eV du niveau de Fermi. Dans ce mémoire, nous pensons avoir présenté une méthode de détermination théorique de ces propriétés qui répond mieux que les précédentes à ces exigences.

L'examen de la structure cristalline des lamellaires III-VI et les études antérieures à ce travail ont montré que différents types de liaison (covalente, partiellement ionique et de Van der Waals) étaient responsables de la cohésion de ces corps. Pour mieux rendre compte que précédemment de cette diversité, il nous a semblé préférable d'employer une méthode autocohérente. De plus, un élément un peu surprenant de la structure du feuillet nous a montré que les électrons d internes des cations devaient intervenir dans la détermination de l'état fondamental.

Il fallait donc trouver une méthode autocohérente qui tienne compte des états profonds et des effets de spin, et qui soit compatible avec la taille des ordinateurs disponibles.
Nous avons proposé une extension des méthodes APW ou OPW basée sur le formalisme de la densité locale. Quelques problèmes physiques tels que celui du zéro de l'énergie pour un système infini ou celui de la convergence d'un processus itératif basé sur la densité de charges sont apparus lors de l'élaboration du modèle et il leur a été apporté une solution efficace.
Pour éviter les calculs inutiles et utiliser au mieux l'ordinateur, nous nous sommes donnés les moyens mathématiques, parfois originaux, nécessaires. Une grande attention a été portée sur la cohérence entre les précisions de calcul aux différentes phases de la détermination de l'état fondamental. La méthode proposée utilise d'ailleurs le fait que la base de fonction est de dimension finie.

Néanmoins l'introduction d'une méthode nouvelle n'est justifiée que par une amélioration de l'accord entre résultats théoriques et expérimentaux, ou par une extension du champ de comparaison. Pour les états occupés, la structure de bandes calculée est en très bon accord avec les résultats de mesure de photoémission électronique. Les liaisons transversales et longitudinales du feuillet se manifestent par des croisements de bandes qui n'ont plus l'aspect localisé qu'on leur voit dans les autres modèles.

Ceux-ci étaient d'ailleurs axés sur l'obtention de bonnes valeurs de largeur de bande interdite. Au delà d'un accord sur les écarts d'énergie, nous avons étendu la comparaison aux forces d'oscillateur de la transition fondamentale qui, dans une direction de polarisation n'est autorisée que par couplage spin-orbite entre bandes de valence voisines. Le bon résultat obtenu est une preuve de la validité des états proposés autour de la bande interdite.

C'est par des transitions d'énergie supérieure que l'on peut éprouver le modèle de bandes de conduction. La détermination, jusqu'à présent inédite, de la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ a donné des résultats d'un ordre de grandeur très voisin de ceux issus des mesures de réflectivité. Les forces d'oscillateur, déduites de développements sur la base peu physique des ondes planes sont donc bien estimées. L'accord serait encore meilleur si les niveaux subissaient un léger décalage en énergie dans notre modèle. Il n'est pas étonnant que, lors d'un calcul d'état fondamental, les états occupés soient déterminés avec plus de précision que les autres.

Puisque la méthode proposée est centrée sur la détermination explicite des répartitions de charges, il était naturel d'en dresser les cartes. Celles-ci ont confirmé la variété des liaisons qui structurent les composés lamellaires.

Il semble que seule une détermination autocohérente, sur une base suffisamment large puisse aussi bien rendre compte de l'originalité de ces corps. Il était impossible de ne présenter qu'une partie de ce travail. Elle n'aurait pas eu le poids donné par la comparaison avec l'expérience.

Il reste bien sûr des problèmes que l'on pourrait résoudre dans le simple cadre de ce travail :

- Si le modèle proposé semble expliquer qualitativement le comportement des gaps direct et indirect sous pression hydrostatique, une confirmation numérique serait enrichissante.
- Aurait-on une meilleure adéquation des mesures de réflectivité et des énergies calculées des hautes bandes de conduction, avec une base encore plus étendue ?
- En quoi différeraient les propriétés électroniques d'un lamellaire présentant des empilements de feuillets à symétrie plus faible (ε par exemple) ?

Ces deux dernières suggestions ne nécessitent que la disponibilité d'une plus grande taille de mémoire d'ordinateur. D'autres problèmes exigent, pour bien les poser, plus de réflexion que de calculs supplémentaires :

- Quelle est l'énergie de formation des différentes structures cristallines lamellaires, observées ou non ?
- Quelle en est la part revenant aux électrons internes ?

Il est évident tentant d'éprouver la méthode présentée ci-dessus sur des semi-conducteurs plus classiques que les lamellaires de type III-VI.

APPENDICE A

COMPLEMENTS POUR L'UTILISATION DE LA THEORIE DES GROUPES

Introduction .

Le calcul des états propres monoélectroniques d'un solide infini est impossible si l'on n'utilise pas les propriétés de groupe d'espace du cristal. On pourrait envisager de ne tenir compte que de l'invariance par translation du système en utilisant le théorème de Bloch. Mais pour obtenir des résultats fiables, la base sur laquelle les calculs devraient être faits, serait très grande et la détermination des états propres exigeraient la recherche de vecteurs propres de matrices de taille difficilement acceptable, même pour les plus gros ordinateurs.

L'utilisation du groupe spatial du cristal qui prend en compte les invariances par rotation, réduit la taille des matrices à traiter. Les formules mathématiques obtenues sont alors beaucoup plus compliquées ; si le calcul par ordinateur est devenu matériellement possible (temps d'exécution et taille mémoire), le travail de programmation en est considérablement alourdi. L'utilisation du groupe d'invariance a aussi l'avantage de permettre parfois une meilleure compréhension de la physique du problème. On peut par exemple savoir a priori si un état est liant ou antiliant.

Dans les manuels de théorie des groupes finis (ou assimilés) à l'usage des physiciens, on cherche d'abord par intuition un jeu de fonctions de base pour chaque représentation irréductible ; ceci permet de publier des tables de coefficients de couplage sans expliciter les matrices de représentation.

Pour les groupes d'espace non symmorphiques l'intuition se fait parfois attendre et nous avons préféré inverser l'ordre dans lequel se ferait le travail. Les matrices de représentation sont construites à partir des tables de multiplication du groupe. Ces matrices permettent de définir sans ambiguîté une base"standard" et de calculer facilement les coefficients de couplage. De plus ce travail est fait par ordinateur ce qui élimine tous les problèmes de convention de phase que l'on rencontre en utilisant les tables de différents auteurs.

Les six premiers chapitres de l'appendice A sont directement liés à la détermination des structures électroniques de semi-conducteurs. Les trois premiers présentent la construction des fonctions de base en représentations irréductibles et les formules permettant de calculer les éléments de matrice d'opérateurs ayant la symétrie du cristal. Le quatrième chapitre est consacré à la détermination de la densité éléctronique à partir des fonctions d'ondes des états effectivement occupés. Le cinquième chapitre, un peu fourre-tout, est consacré à deux opérateurs ($\vec{P}$ et $\vec{\ell}\,\vec{s}$) qui ne sont pas invariants par rapport aux opérations du groupe simple. Le sixième chapitre, d'intérêt plus général, présente une méthode rapide de détermination des coefficients de couplage et une démonstration de l'équivalent du théorème de Wigner-Eckart pour les groupes discontinus ; ce travail permet une grosse économie de temps pour le calcul des éléments de matrice $\vec{P}$. Ces six premiers chapitres utilisent la technique de projection sur les fonctions appartenant à la $\mu^{ième}$ ligne de la $i^{ième}$ représentation. Cette technique a été appelée par Van Vleck : Machinerie à générer les fonctions de base. Les calculs qui y sont présentés, souffrent sans aucun

doute d'une certaine lourdeur mais nous avons l'impression d'avoir fait un travail systématique.

Les calculs exposés au cours des six premiers chapitres exigent la connaissance explicite des matrices de représentation des groupes alors que seules en sont publiées les tables de caractères. Le septième chapitre est consacré à l'établissement de ces matrices notamment à l'existence de représentations qui simplifient les calculs des six premiers chapitres et que nous avons appelées représentations en permutation phasée.

Le huitième chapitre est une présentation rapide des points spéciaux de Chadi et Cohen /17/ qui sont utilisés pour remplacer une intégration sur la zone de Brillouin par un échantillonnage judicieux.

N.B. Dans cet appendice les vecteurs ne sont presque jamais mis en évidence par un signe caractéristique mais on doit considérer les grandeurs telles que k, K, r, t ou T comme des vecteurs, sauf contre-indications explicites.

CHAPITRE I

BASE STANDARD DE COMBINAISONS DE FONCTIONS ATOMIQUES

Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'une base "standard" construite à partir de fonctions atomiques calculées par d'autres antérieurement et centrées en des points déterminés expérimentalement. Rappelons qu'une base standard $|i\mu n>$ obéit à :

$$P\,|i\mu n> = \sum_{\mu'} |i\mu' n> \Gamma^{i}_{\mu'\mu}(P)$$

- $|i\mu n>$ est la $\mu^{ième}$ fonction de la représentation irréductible i ; n est un indice caractérisant les variables indépendantes du groupe $\mathcal{H}$.

- P est un élément du groupe de symétrie $\mathcal{H}$.

La base standard dépend explicitement du choix de Γ^{i}.

Le groupe d'invariance $\mathcal{H}$ d'ordre h est ici un groupe spatial qui peut être non symmorphique. Les représentations sont repérées par un indice double (k,i). Pour alléger la notation l'indice μ sera omis dès que possible. La notation $|\ >$ n'implique pas dans ce chapitre une normalisation à 1.

Un calcul par la méthode des Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (L C A O pour les Anglo Saxons et assimilés) pourrait utiliser le contenu de ce chapitre, il faudrait cependant y étoffer le paragraphe sur le calcul des éléments de matrices des opérateurs possédant la symétrie $\mathcal{H}$.

1° Base de fonctions en représentations irréductibles du groupe d'espace $\mathcal{H}$

a) Définition. Les fonctions de base de coeur $|\alpha>$ sont construites par une technique de projecteur, comme des combinaisons linéaires de fonctions de coeur de l'atome isolé, formant la $\mu^{ème}$ fonction irréductible de la représentation i,k :

$$|\underset{ik}{\alpha}> = M_\alpha \sum_{P\in\mathcal{H}} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P)^* \; P|n,t> \qquad (A\text{-}I\text{-}1)$$

- $|n,t>$ étant un état monoélectronique de coeur de nombres quantiques (n,ℓ,m,s) symbolisés par la seule lettre n, centré sur un noyau repéré par le vecteur t ; les états centrés sur un même site sont orthonormalisés ;

- P étant l'élément courant du groupe spatial $\mathcal{H}$ d'élément de matrice de représentation irréductible $\Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P)$;

- M_α étant une constante de "normalisation".

Il est bon de rappeler au préalable que l'élément $P = (R|T)$ du groupe de symétrie est défini par une rotation R suivie d'une translation T :

$$P\,\Psi(r-t) = \Psi(P^{-1}(r)-t) = \Psi(R^{-1}\,r - R^{-1}\,T - t)$$

$$= \Psi(R^{-1}\,(r-(T+Rt))\,.$$

L'opérateur P agissant sur une fonction centrée en t donne donc une fonction centrée en $T+Rt$ qui a subi une rotation R.

$$P\,\Psi^m_\ell(r-t) = \sum_{m'} \Psi^{m'}_\ell(r-(T+Rt))\; D^\ell_{m'm}(R) \qquad (A\text{-}I\text{-}2)$$

b) Normalisation. L'élément de matrice de recouvrement $S_{\alpha\beta}$ est égal à :

$$S_{\alpha\beta} = \langle \underset{i'k'}{\alpha} \mid \underset{ik}{\beta} \rangle = M_\alpha M_\beta \sum_{PP'} \Gamma^{i'k'}_{\mu\mu}(P') \, \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) \langle P'(n',t') | P(n,t) \rangle$$

$$\langle \underset{i'k'}{\alpha} \mid \underset{ik}{\beta} \rangle = M_\alpha M_\beta \sum_{PP' \in \mathcal{H}} \Gamma^{i'k'}_{\mu\mu}(P') \, \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) \langle n',t' | P'^{-1}P | n,t \rangle$$

Posons : $P'' = P'^{-1}P$, c'est-à-dire que $P = P'P''$, on a alors :

$\Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) = \sum_\nu \Gamma^{ik\,*}_{\mu\nu}(P') \, \Gamma^{ik\,*}_{\nu\mu}(P'')$ puisque Γ^{ik} est une représentation.

En vertu du lemme de réarrangement la somme sur P peut être remplacée par une somme sur P'' à P' fixé .

$$\langle \underset{i'k'}{\alpha} \mid \underset{ik}{\beta} \rangle = M_\alpha M_\beta \sum_{P'' \in \mathcal{H}} \langle n',t' | P'' | n,t \rangle \left\{ \sum_\nu \Gamma^{ik\,*}_{\nu\mu}(P'') \left(\sum_{P'} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P') \, \Gamma^{ik\,*}_{\mu\nu}(P') \right) \right\}$$

On obtient alors en utilisant le théorème d'orthogonalité des représentations irréductibles :

$$\langle \underset{i'k'}{\alpha} \mid \underset{ik}{\beta} \rangle = M_\alpha M_\beta \frac{h}{d_i} \delta(i,i') \, \delta(k,k') \sum_P \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) \langle n',t' | P | n,t \rangle$$

$$\langle \underset{ik}{\alpha} \mid \underset{ik}{\beta} \rangle = S_{\alpha\beta} = M_\alpha M_\beta \frac{h}{d_i} \sum_P \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) \langle n',t' | P | n,t \rangle \qquad \text{(A-I-3)}$$

$$S_{\alpha\alpha} = M_\alpha^2 \frac{h}{d_i} \sum_P \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) \langle n,t | P | n,t \rangle \qquad \text{(A-I-4)}$$

$$S_{\alpha\alpha} = M_\alpha^2 \frac{h}{d_i} \sum_P \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) \sum_{m'} \langle n\ell m, t | n\ell m', T + Rt \rangle D^{\ell}_{m'm}(R)$$

La somme ci-dessus comprend des recouvrements entre orbitales atomiques dont les centres peuvent être ou non au même point. Soit $G(t)$ le sous-groupe

de $\mathcal{H}$ conservant t .

$$P_o \in G(t) \quad \text{si} \quad T + R\,t = t$$

Le groupe $\mathcal{H}$ se décompose en ensembles conjugués à gauche de $G(t)$:

$\mathcal{H} = \{P_j\ G(t)\}$

$$S_{\alpha\alpha} = M_\alpha^2 \frac{h}{d_i} \sum_{P_j} \sum_{m'} \langle n\ell m,\ t \,|\, n\ell m',\ T_j + R_j\,t \rangle \times \left\{ \sum_{\nu} \Gamma^{ik}_{\mu\nu}(P_j)^* \sum_{m''} D^{\ell}_{m'm''}(R_j) \left\{ \sum_{P_o \in G(t)} \Gamma^{ik}_{\nu\mu}(P_o)^* D^{\ell}_{m''m}(R_o) \right\} \right\}$$

(A-I-4 bis)

Il est préférable de distinguer dans la somme les intégrales de recouvrement à deux centres de celles à un centre où l'on utilisera l'orthonormalisation des fonctions atomiques.

$$S_{\alpha\alpha}(1\ \text{centre}) = M_\alpha^2 \frac{h}{d_i} \sum_{P_o \in G(t)} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P_o)^* D^{\ell}_{mm}(R_o)$$

Cette somme partielle est facilement calculable car elle ne fait appel qu'à des données de groupe supposées connues. Si $S_{\alpha\alpha}(1\ \text{centre})$ est non nulle la projection de $|n\ell m\, t\rangle$ sur les fonctions $|k\ i\ \mu\rangle$ est non nulle car les intégrales de recouvrement à deux centres sont trop faibles pour annuller $S_{\alpha\alpha}$.

Si par contre $S_{\alpha\alpha}(1\ \text{centre})$ est nulle il semble possible d'envisager que $S_{\alpha\alpha}$ puisse être non nulle ; or, ce n'est pas la cas.

En effet $\Gamma^{ik}_{\nu\mu}(P_o)^* D^{\ell}_{m'm}(R_o)$ est une représentation a priori réductible du groupe $G(t)$ d'ordre g . Soit $A_{j\nu\varepsilon,\mu m}$ une transformation

unitaire qui la rende diagonale par blocs de représentations irréductibles :

$$\Gamma^{ik}_{\nu\mu}(P_o)^{*}\, D^{\ell}_{m'm}(R_o) = \sum_j \sum_{u=1}^{u(j)} \sum_{\substack{\varepsilon=1 \\ \varepsilon'=1}}^{d_j} A^{*}_{ju\varepsilon',\nu m'}\ \Gamma^{j}_{\varepsilon'\varepsilon}(P_o)\ A_{ju\,\varepsilon,\mu m}$$

La représentation j de dimension d_j apparait $u(j)$ fois dans la décomposition. Si l'on somme sur les éléments P_o on trouve en utilisant le théorème d'orthogonalité :

$$\sum_{P_o \in G(t)} \Gamma^{ik}_{\nu\mu}(P_o)^{*}\, D^{\ell}_{m'm}(R_o) = g \sum_{u=1}^{u(1)} A^{*}_{1u1,\nu m'}\ A_{1u1,\mu m}$$

($j = 1$ caractérisant la représentation identique). L'expression du recouvrement $S_{\alpha\alpha}$(1 centre) écrite précédemment devient alors

$$S_{\alpha\alpha}(1\text{ centre}) = M_\alpha^2 \frac{h}{d_i}\ g \sum_{u=1}^{u(1)} \left| A_{1u1,\mu m} \right|^2$$

La condition nécessaire et suffisante pour que $S_{\alpha\alpha}$(1 centre) soit nul est donc que $A_{1u1,\mu m} = 0$ $(\forall\, u,\mu,m)$ ce qui entraîne la nullité de $S_{\alpha\alpha}$(cf A-I-4 bis).

> La condition nécessaire et suffisante pour que $S_{\alpha\alpha}$ soit nulle (ou non nulle) est que $S_{\alpha\alpha}$(1 centre) le soit (ou ne le soit pas).

Comme la base complète sur laquelle est effectuée la calcul n'est pas orthogonale (ondes planes plus fonctions atomiques) il est inutile de normaliser $|\,{}^{\alpha}_{ik}>$ à l'unité rigoureusement. Par contre avec les seules données de groupe on peut poser que $S_{\alpha\alpha}$(1 centre) est égal à 1 si $S_{\alpha\alpha}$

est non nul ce qui, compte tenu de la faiblesse des recouvrements entre fonctions centrées en des points différents, revient à une normalisation proche de l'unité . Si l'on définit la quantité L_α aisément calculable comme suit :

$$L_\alpha = \sum_{P_o \in G(t)} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P_o)^* D^{\ell}_{mm}(R_o) \quad \text{avec} \quad P_o \in G(t) \quad \text{si} \quad T_o + R_o t = t \qquad (A\text{-}I\text{-}5)$$

On peut définir les états "normés" $|{}^{\alpha}_{ik}>$ et $S_{\alpha\beta}$:

$$|{}^{\alpha}_{ki}> = \frac{1}{\sqrt{\frac{h}{d_i}}\, L_\alpha} \sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P)^* \sum_{m''} |n\ell m, T+Rt> D^{\ell}_{m''m}(R) \qquad (A\text{-}I\text{-}6)$$

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{L_\alpha L_\beta}} \sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P)^* \sum_{m''} <n'\ell'm', t' | n\ell m'', T+Rt> D^{\ell}_{m''m}(R) \qquad (A\text{-}I\text{-}7)$$

c) Construction systématique de la base $|k\,i\,\mu>$. Pour n'oublier aucune fonction atomique de départ lors de la construction de la base de type $|k\,i\,\mu>$, toutes les fonctions atomiques $|n\ell m, t>$ d'une maille élémentaire sont projetées selon les formules (A-I-5) et (A-I-6). L'indépendance linéaire des fonctions de base est assurée par l'élimination de certaines combinaisons $|{}^{\alpha}_{ki}>$ redondantes.

Dans les groupes effectivement rencontrés avec les semi-conducteurs lamellaires on peut démontrer que L_α est un entier et que les fonctions $|{}^{\alpha}_{ik}>$ sont des combinaisons de N_α fonctions atomiques ayant le même poids à une phase près.

$N_\alpha L_\alpha = h_{ki}$, h_{ki} étant défini en fin du paragraphe (A-II-1)

2° Calcul des éléments des matrices de recouvrement $S_{\alpha\beta}$ pour les lamellaires.

Il est raisonnable de ne considérer comme non négligeables que les recouvrements entre atomes voisins des fonctions de coeur les plus externes. Une inspection rapide des fonctions autocohérentes de Clementi /19//21/ montre que seules les fonctions d externes peuvent donner des recouvrements notables. Se trouve donc éliminé le calcul des recouvrements entre états 2p(S) et 3d(Ga) pour GaS . A l'exception de ce composé, il faut tenir compte dans les lamellaires des 3 types de recouvrements suivants, entre fonctions d externes :

- Pont métal-métal (Ga-Ga ou In-In) à l'intérieur du feuillet ;
- Liaison chimique métal-métalloïde oblique à l'intérieur du feuillet ;
- Liaison de Van der Waals entre métalloïde de feuillets adjacents.

Dans un premier temps n'ont été évaluées que les intégrales de recouvrement entre fonctions d du pont-métal qui sont les moins enfouies dans le coeur. Avec cette restriction l'axe c est la seule direction joignant deux atomes voisins dont on calcule les intégrales de recouvrement. Celles-ci seront nulles entre fonctions de nombres quantiques m différents si l'axe c est pris comme axe de quantification. La matrice $S_{\alpha\beta}$ bien que différente de l'unité est alors diagonale ce qui simplifie le calcul de $(S_{\alpha\beta})^n$.

Nous avons choisi d'utiliser les fonctions d'ondes de coeur calculées par Clémenti et al. /18/, /20/ et /22/ lors de calculs autocohérents sur les atomes neutres. Elles sont données sous la forme d'un développement limité et orthonormalisé en fonctions de Slater χ à exposant de r entier.

Soit par exemple la fonction $\phi^{m}_{n\ell}$ centrée au point A :

$$\phi^{m}_{na\ell} = \sum_{Pa} \chi^{m}_{p_a n\ell}(r_a)\, C_{p_a n\ell} \quad .$$

La fonction $\chi^{m}_{p_a n\ell}(r_a)$ est elle-même normalisée :

$$\chi^{m}_{p_a n\ell}(r_a) = Y^{m}_{\ell}(\theta_a,\varphi_a)\, R_{p_a n\ell}(r_a)$$

avec : $R_{p_a n\ell}(r_a) = N_{p_a}\, r_a^{\,n_{p_a}-1}\, e^{-\varepsilon_{p_a} r_a}$,

: $N_{p_a} = \dfrac{(2\varepsilon_{p_a})^{n_{P_a}+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{p_a})!}}$,

: $n_{p_a} \geqslant n > \ell$,

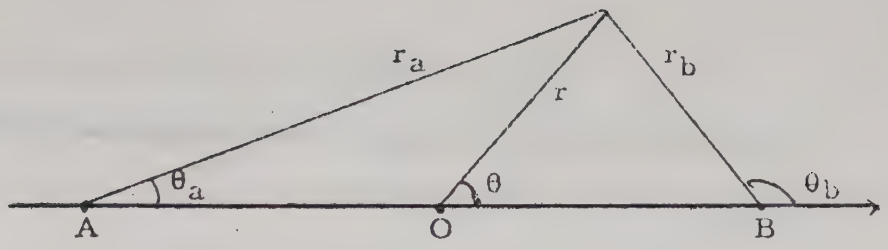
: r_a = la distance entre le point considéré et le noyau A .

$$< \phi^{m_a}_{n_a\ell_a} \mid \phi^{m_b}_{n_b\ell_b} > = \sum_{p_a p_b} C^{*}_{p_a n_a \ell_a}\, C_{p_b n_b \ell_b}\, N_{p_a}\, N_{p_b} \times$$

$$\iiint Y^{m_a *}_{\ell_a}(\theta_a,\varphi_a)\, Y^{m_b *}_{\ell_b}(\theta_b,\varphi_b)\, r_a^{\,n_{p_a}-1}\, r_b^{\,n_{p_b}-1}\, e^{-(\varepsilon_{p_a} r_a + \varepsilon_{p_b} r_b)}\, dv \qquad \text{(A-I-8)}$$

Le calcul de cette intégrale de recouvrement se fait relativement facilement en se servant des coordonnées à deux centres dans lequel on pose :

$$\begin{cases} \mu = \dfrac{r_a + r_b}{R} \\ \nu = \dfrac{r_a - r_b}{R} \end{cases}$$



avec : $R = AB, \mu \geq 1$ et $-1 \leq \nu \leq 1$

On en déduit que :

$$\cos\theta = \frac{\mu\nu}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2 - 1}} \quad , \quad \sin\theta = \sqrt{\frac{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}{\mu^2 + \nu^2 - 1}} \quad ,$$

$$\cos\theta_a = \frac{\mu\nu + 1}{\mu + \nu} \quad , \quad \sin\theta_a = \frac{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}{\mu + \nu} \quad ,$$

$$\cos\theta_b = \frac{\mu\nu - 1}{\mu - \nu} \quad , \quad \sin\theta_b = \frac{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}{\mu - \nu} \quad ,$$

et que : $dv = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2)\, d\mu\, d\nu\, d\varphi$.

On voit, dans la formule (A-8), que si les axes de quantification sont les mêmes en A et B (cas auquel on peut toujours se ramener), le terme intégral :

$$I = N_{p_a} N_{p_b} \iiint Y_{\ell_a}^{m_a *}(\theta_a, \varphi_a)\, Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b, \varphi_b)\, r_a^{n_{p_a}-1}\, r_b^{n_{p_b}-1}\, e^{-(\varepsilon_{p_a} r_a + \varepsilon_{p_b} r_b)}\, dv$$

(A-I-9)

est égal à :

$$\delta_{m_a, m_b}\, M_{p_a}\, M_{a_b} \iint P_{\ell_a}^{m_a}(\cos\theta_a)\, P_{\ell_b}^{m_b}(\cos\theta_b) \times (\mu+\nu)^{n_{p_a}} (\mu-\nu)^{n_{p_b}}\, e^{-(\varepsilon_+ \mu + \varepsilon_- \nu)}\, d\mu\, d\nu$$

expression dans laquelle $P_\ell^m(\cos\theta_a)$ est un polynome de Legendre, fonction de μ et ν, dans laquelle on a posé :

$$\varepsilon_+ = R\,(\varepsilon_{p_a} + \varepsilon_{p_b})/2 \quad ,$$

$$\varepsilon_- = R\,(\varepsilon_{p_a} - \varepsilon_{p_b})/2 \quad .$$

I peut s'écrire sous la forme d'une combinaison bilinéaire de termes A_i et B_j définis ainsi :

$$A_i(\varepsilon_+) = \int_1^\infty \mu^i \, e^{-\varepsilon_+ \mu} \, d\mu \quad ,$$

$$B_j(\varepsilon_-) = \int_{-1}^1 \nu^j \, e^{-\varepsilon_- \nu} \, d\nu \quad .$$

Ces expressions ont été tabulées par Preuss/24/ pour $n = 0$, 1 ou 2. Nous avons étendu ces tableaux par une procédure informatisée symbolique pour des valeurs quelconques de n_{p_a} et n_{p_b}. Ainsi, par exemple pour : $\ell_a = \ell_b = 2$, $n_{p_a} = n_{p_b} = 3$ et $m = 1$, on a :

$$I = \frac{1}{192} (\varepsilon_{p_a} R)^{n_{p_a} + \frac{1}{2}} (\varepsilon_{p_b} R)^{n_{p_b} + \frac{1}{2}}$$

$$x(-A_2B_0 + A_4B_0 + A_0B_2 - A_6B_2 - A_0B_4 + A_6B_9 + A_2B_6 - A_4B_6) \quad .$$

Les intégrales A_i et B_j se calculent par récurrence :

$$A_i(\varepsilon_+) = A_0(\varepsilon_+) + \frac{i}{\varepsilon_+} A_{i-1}(\varepsilon_+) \quad \text{avec} : A_0(\varepsilon_+) = \frac{e^{-\varepsilon_+}}{\varepsilon_+}$$

et

$$B_j(\varepsilon_-) = \frac{(-1)^j \, e^{\varepsilon_-} \, e^{-\varepsilon_-}}{\varepsilon_-} + \frac{j}{\varepsilon_-} B_{j-1}(\varepsilon_-)$$

si ε_- est non nul ; tandis que $B_j(0) = \frac{2}{j+1}$.

Ces formules supposent l'axe de quantification parallèle à la droite joignant les centres des atomes. On peut cependant calculer tous les types de recouvrements par un changement de référentiel dont les angles d'Euler se déterminent facilement.

3) Fonctions de base standard du multiplet (k,i)

Les calculs ci-dessus ont montré comment construire à partir d'une fonction f_n, une fonction de type $|k\,i\,\mu>$ pour une valeur de μ. Comme l'indique l'équation (A-I-1) il suffit de connaître un seul terme diagonal $\Gamma_{\mu\mu}(P)$ pour chaque élément P du groupe. Il est préférable de choisir les autres fonctions de base du multiplet $|k\,i\,\nu>$ de manière à ce qu'elles obéissent à :

$$P\,|k\,i\,\mu> = \sum_{\nu} |k\,i\,\nu>\,\Gamma_{\nu\mu}(P) \qquad \text{(A-I-10)}$$

où les $\Gamma_{\nu\mu}$ sont les éléments de la matrice de représentation qui a servi à définir $|k\,i\,\mu>$. L'orthogonalité des $\Gamma_{\nu\mu}(P)$ permet de bâtir les fonctions $|k\,i\,\nu>$ à partir de $|k\,i\,\mu>$:

$$|k\,i\,\nu> = \mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{ki\;\nu\mu}\,|k\,i\,\mu> \qquad \text{(A-I-11)}$$

où l'opérateur $\mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\nu\mu}$ est défini par :

$$\mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\nu\mu} = \frac{di}{h} \sum_{P\in\mathcal{H}} \Gamma^{k\,i\,*}_{\nu\mu}(P)\; P \qquad \text{(A-I-12)}$$

On peut voir que :

$$\mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\nu\mu}\;\mathop{\mathfrak{S}}^{k'i'}_{\nu'\mu'} = \mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\nu\mu'}\;\delta(\mu,\nu')\;\;\delta(k,k')\;\delta(i,i')$$

$\mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\mu\mu}$ est un projecteur car $\mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\mu\mu}\;\mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\mu\mu} = \mathop{\mathfrak{S}}^{ki}_{\mu\mu}$

L'équation (A-I-1) se ramène à :

$$|k^n i\,\mu> = (M_n^{ki\mu}\ \frac{h}{d_i})\ \mathcal{P}_{\mu\mu}\ f_n(r)$$

$|k^n i\,\nu>$ est donc égal à :

$$|k^n i\,\nu> = (M_n^{ki\mu}\ \frac{h}{d_i})\ \mathcal{P}_{\nu\mu}\ \mathcal{P}_{\mu\mu}\ f_n(r)$$

$$|k^n i\,\nu> = (M_n^{ki\mu}\ \frac{h}{d_i})\ \mathcal{P}_{\nu\mu}\ f_n(r)$$

$$|k^n i\,\nu> = M_n^{ki\mu} \sum_{P\in\mathcal{H}} \Gamma_{\nu\mu}^{ik\,*}(P)\ P\ f_n(r) \qquad \text{(A-I-13)}$$

Cette équation analogue à (A-I-1) montre que pour construire une base cohérente de multiplet il suffit de connaître une colonne des matrices de représentation Γ .

Si la représentation Γ est une permutation phasée, il suffit de connaître un élément P tel que $\Gamma_{\nu\mu}(P)$ soit non nul pour construire $|k\,i\,\nu>$. On a en effet (sans sommation sur l'indice μ) :

$$|k\,i\,\nu> = \Gamma_{\nu\mu}^{*}(P)\ P\ |k\,i\,\mu>$$

Finalement les fonctions normalisées de la base standard de la représentation $(k_o\ i)$ s'écrivent :

$$|k_o\ i\,\mu> = \frac{1}{\sqrt{NN_\alpha}} \sum_{T}^{N} e^{ik\,T} \sum_{q=1}^{N_\alpha} C_q^\mu\ |n\,\ell\,m_q^\mu, t_q^\mu + T>$$

t_q^μ étant à l'intérieur de la maille élémentaire .

On peut résumer la construction de la base par les étapes suivantes :

- On choisit une orbitale de départ $|\, n\, \ell\, m_1^1\, ,\, t_1^1 >$.

- La combinaison $\mu = 1$ est déterminée par toutes les paires $(t_q^1\, ,\, m_q^1)$ donnant C_q^1 non nul avec :

$$C_q^1 = \frac{1}{L_\alpha} \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma_{11}^{k\,i\,*}(P_o)\, e^{ikT}\, D^{\ell}_{m_q^1 m_1^1}(R)\ \delta(t_q^1,\ \tau + R t_1^1 + T)\ ,$$

. L_α est tel que $C_1^1 = 1$.

. N_α est le nombre de paires $(t_q^1,\ m_q^1)$.

. $\{P_o\}$ étant un sous-ensemble de $\mathcal{H}$ formé d'éléments $P_o = (R\,|\tau)$ dans lesquels les éléments R du groupe ponctuel de $\mathcal{H}$ apparaissent une fois et une seule. On peut éliminer les P_o tels que $\Gamma_{11}(P_o) = 0$.

. T est un vecteur du réseau direct qui ramène $\tau + R\, t_1^1$ dans la maille élémentaire.

. $C_q^1 = e^{i\,\theta_q^1}$ car en utilisant les représentations en permutation phasée et des axes adéquats pour les matrices $D^{\ell}(R)$, les C_q^1 ont tous la même norme .

La détermination de la combinaison $(\mu \neq 1)$ commence par le choix d'un élément P tel que $\Gamma_{\mu 1}^{k\,i}(P)$ soit non nul.

- t_q^μ est défini par $t_q^\mu = R\, t_q^1 + \tau + T$,

- m_q^μ est tel que $D^\ell_{m_q^\mu\, m_q^1}(R) \neq 0$,

- $e^{i\theta_q^\mu} = C_q^N = e^{i(\theta_q^1 + k_o T)}\, k_o i^*_{\mu 1}(P)\, D^\ell_{m_q^\mu\, m_q^1}(R)$.

4) Eléments de matrice d'un opérateur ayant la symétrie du cristal

Soit H un opérateur invariant sous les opérations du groupe $\mathcal{H}$. En raisonnant de la même manière que celle employée pour établir les formules de recouvrement on voit que les éléments de matrice de H peuvent s'écrire :

$$\left\langle {}^{\alpha}_{k\,i\,\mu} \middle| H \middle| {}^{\beta}_{k\,i\,\mu} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{L_\alpha L_\beta}} \sum_P \Gamma^{ki\,*}_{\mu\mu}(P) \sum_{m''} D^\ell_{m''m}(R) \langle n'\ell'm',\, t'_\alpha | H | n\ell m'',\, T + Rt_\beta \rangle$$

(A-I-14)

Si H est un hamiltonien dont le potentiel est une somme de potentiels centrés sur les différents atomes, on peut écrire H sous la forme suivante en appelant K l'opérateur énergie cinétique.

$$H = K + \sum_\gamma \frac{1}{L^o_\gamma} \sum_{P \in \mathcal{H}} P\, V_\gamma(r - t_\gamma)$$

Les différents types d'atomes sont distingués par l'indice γ et t_γ repère leur position dans la maille élémentaire. Dans cette formule L^o_γ

est le nombre d'éléments de $\mathcal{H}$ tels que $T + R\,t_\gamma = t_\gamma$.

Si $|n\,\ell\,m\,t_\alpha>$ est fonction propre de l'hamiltonien partiel $K + V_\alpha(r - t_\alpha)$ on a :

$$(K + V_\alpha(r - t_\alpha)\,|\,n\,\ell\,m\,t_\alpha> = E_{\alpha\,n\ell}\,|n\,\ell\,m\,t_\alpha> \quad .$$

L'élément de matrice de H peut alors s'écrire en fonction de $E_{\alpha n\,\ell}$, d'éléments de matrice de recouvrement et d'éléments de matrice de potentiel du type suivant :

$$< n'\,\ell'\,m',\, t_\alpha|\; V_\gamma(r - (T' + R't_\gamma))\,|\,n\,\ell m'',\, T + R\,t_\beta> \quad .$$

Si de plus les potentiels V sont à courte portée, comme celui créé par un atome neutre, on peut négliger les éléments de matrices ci-dessus lorsque les trois sites t_α, $T' + R'\,T_\gamma$, $T + R\,t_\beta$ sont tous différents. On peut alors formuler ainsi les éléments de matrices de H sur la base des combinaisons d'ondes atomiques :

- Si les fonctions engendrant le bra et le ket proviennent du même atome on a :

$$<\begin{matrix}\alpha\\ n'\ell'm'\\ k\,i\,\mu\end{matrix}\;\Big|\;H\;\Big|\begin{matrix}\alpha\\ n\;\ell\;m\\ k\,i\,\mu\end{matrix}> = \left(\frac{E_{\alpha n'\ell'} + E_{\alpha n\ell}}{2}\right) S_{\alpha\beta} + \frac{1}{\sqrt{L_\alpha L_\beta}} \sum_P \Gamma^{ki\,*}_{\mu\mu}(P) \sum_{m''} D^{\ell}_{m''m}(R)$$

$$\times \left[(1 - \delta(t_\alpha,\, T + R\,t_\alpha))< n'\ell'\,m',\, t_\alpha|\; \frac{V_\alpha(r - t_\alpha) + V_\alpha(r - (T + t_\alpha))}{2}\,|n\,\ell m'',\, T + Rt_\alpha>\right.$$

$$\left. + \delta(t_\alpha,\, T + Rt_\alpha) < n'\ell'm',\, t_\alpha|\; \sum_\gamma V_\gamma(r - t'_\gamma)\,|\,n\,\ell m'',\, t_\alpha>\right] \quad .$$

Dans le deuxième terme de la partie entre crochets la sommation est faite sur tous les atomes non situés en t_α . C'est le terme le plus important du champ cristallin. On peut envisager de développer $\sum_\gamma V_\gamma(r-t'_\gamma)$ au voisinage de t_α en harmoniques sphériques multipliées par des polynomes en $|r-t_\alpha|$.
La composante ($Y_o^o \times$ constante) aboutit à un simple décalage en énergie C_α .

- Si α et β sont différents on a :

$$\left\langle \begin{matrix} \alpha \\ n'\ell'm' \\ k\,i\,\mu \end{matrix} \middle| H \middle| \begin{matrix} \beta \\ n\,\ell\,m \\ k\,i\,\mu \end{matrix} \right\rangle = \frac{E_{\alpha n'\ell'} + E_{n\,\ell}}{2} S_{\alpha\beta} +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{L_\alpha L_\beta}} \sum_P \Gamma^{ki}_{\mu\mu}(P) \sum_{m''} D^{\ell}_{m''m}(R) \left\langle n'\ell'\,m', t_\alpha \middle| \frac{V_\alpha(r-t_\alpha) + V_\beta(r-(T+Rt_\beta))}{2} \middle| n\ell m'', T+Rt_\beta \right\rangle$$

Dans les deux cas il apparait des éléments de matrice d'un potentiel moyen créé par une paire d'atomes entre fonctions centrées en des points différents. Le maximum du produit des fonctions bra et ket se trouve environ à mi-chemin des noyaux c'est-à-dire dans une région ou ce potentiel moyen est à peu près constant et vaut $W_{\alpha\beta}$.

Si, à des rotations près autour de t_α , il n'existe qu'une seule sorte de paire d'atomes proche voisins (α,β) il n'apparait qu'un terme dans la somme sur P . On peut alors écrire l'élément de matrice H sur la base des combinaisons d'ondes atomiques :

$$\left\langle \begin{matrix} \alpha \\ n' \ell' m' \\ k i \mu \end{matrix} \middle| H \middle| \begin{matrix} \beta \\ n \ell m \\ k i \mu \end{matrix} \right\rangle = \left(\frac{E_{\alpha n' \ell'} + E_{\beta n \ell}}{2} + W_{\alpha\beta} \right) S_{\alpha\beta} +$$

$$+ \delta_{\alpha\beta} \left[(C_\alpha - W_{\alpha\alpha}) \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + C^{\alpha}_{n'\ell' m', n\ell m} \right] \qquad \text{(A-I-15)}$$

Dans cette expression les constantes $W_{\alpha\beta}$ (potentiel moyen d'une paire $\alpha\beta$) et C_α (partie constante du champ cristallin) sont aisément calculables. Les contributions non constantes du champ cristallin sont représentées par le terme $C^{\alpha}_{n'\ell'm', n\ell m}$ qui peut se calculer à partir des valeurs des dérivées $n^{\text{ième}}$ des potentiels extérieurs en t_α .

CHAPITRE II

BASE STANDARD DE COMBINAISONS D'ONDES PLANES

Ce deuxième chapitre est l'analogue du premier, mais il s'applique aux ondes planes au lieu de fonctions atomiques. Il y manque cependant le paragraphe sur la base standard du multiplet $k\,i$; il suffirait d'en reprendre exactement les termes. Signalons que dans notre notation, T n'est pas obligatoirement une translation primitive.

1- Base symétrisée et normalisée d'ondes planes

a) Définition

Les fonctions de base $\left| \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} \right>$ sont, comme le chapitre I, construites par technique de projecteurs à partir de l'onde plane $|K> = e^{iKr}$:

$$(A\text{-}II\text{-}1) \quad \left| \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} \right> = M_K \sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P)\, P|K>$$

- On peut démontrer que la norme n'est non nulle que si $K = k + K_o$,

K_o étant un élément du réseau réciproque.

-M est une constante de normalisation que l'on calculera plus loin.

-P est l'élement courant du groupe spatial $\mathcal{H}$.

Rappelons que $\Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P)$ n'est non nul que si k-Rk fait partie du réseau réciproque.

-L'action de $P = (R \mid T)$ sur l'onde plane $|K>$ donne une onde plane de direction RK déphasée ; en effet :

$$P|K> = e^{iK(R^{-1}r - R^{-1}T)} = e^{iRK(r-T)} = e^{-iRKT}|RK>$$

On peut remplacer dans (A-II-1) la somme sur les h éléments de $\mathcal{H}$ par une somme sur un ensemble restreint. En effet si deux éléments de $\mathcal{H}$ P_1 et P_2 ne diffèrent que d'une translation, celle-ci est primitive.

Soient $P_1 = (R|T_1)$ et $P_2 = (R|T_2)$

$$P_1 = (E\,|\,T_1 - T_2)\,P_2$$

$$\Gamma^{ik}_{\mu\mu}{}^{*}(P_1)\,P_1|K> = \Gamma^{ik}_{\mu\mu}{}^{*}(P_2)\,e^{ik(T_1-T_2)}\,e^{-iRKT_1}|RK>$$

$$= \Gamma^{ik}_{\mu\mu}{}^{*}(P_2)\,e^{ik(T_1-T_2)}\,e^{-iRKT_1}\,e^{iRKT_2}\,P_2|K>$$

$$= e^{i(k-RK)(T_1-T_2)}\,\Gamma^{ik*}_{\mu\mu}(P_2)\,P_2|K>$$

Puisque $K = k + K_o$ et que RK_o et $k - Rk$ font partie du réseau réciproque, on a :

$$e^{i(k-RK)(T_1-T_2)} = 1 \quad \text{et donc :}$$

$$\Gamma^{ik}_{\mu\mu}{}^{*}(P_1)\,P_1\,|K> = \Gamma^{ik}_{\mu\mu}{}^{*}(P_2)\,P_2|K> \qquad \text{(A-II-2)}$$

Ceci permet de factoriser sur les N translations différentes dans la définition de $|{}^{K}_{ik}>$ (N est aussi le nombre de mailles du cristal) ;

$$(A\text{-}II\text{-}3)\quad |{}^{K}_{ik}> = M_K \; N \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P_o)\; P_o|K>$$

L'ensemble $\{P_o\}$ est un sous-ensemble de $\mathcal{H}$ dont les parties rotationnelles R des éléments P_o forment le groupe de k ($k - Rk \in$ Réseau Réciproque). Chaque R n'apparait qu'une fois et une seule. La partie translationnelle est arbitraire (A-II-2). En pratique on prend la translation la plus courte possible (0 pour un élément symmorphique et $\tau \neq 0$ dans le cas contraire). La définition (A-II-3) est d'utilisation plus facile que (A-II-1) mais il reste à calculer M_K.

b) Normalisation et indépendance des vecteurs de base

$$< {}^{K'}_{i'k'} | {}^{K}_{ik} > = M^{*}_{K'}\; M_K \sum_{P'P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P')\; \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P)\; <P'K|\,P|K>$$

La somme est effectuée sur tous les éléments de $\mathcal{H}$ pour utiliser les théorèmes d'orthogonalité des représentations.

$$< {}^{K'}_{i'k'} | {}^{K}_{ik} > = M^{*}_{K'}\; M_K\; \frac{h}{d_i} \Big(\sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) <K'\,|\,PK> \Big)\; \delta_{ii'}\; \delta_{kk'}\; \delta_{\mu\mu'}$$

$$= M^{*}_{K'}\; M_K\; \frac{h}{d_i} \Big(\sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P)\; e^{-i R K T} <K'|R\,K> \Big)\; \delta_{ii'}\; \delta_{kk'}\; \delta_{\mu\mu'}$$

En utilisant les raisonnements du a) on trouve :

$$< {}^{K'}_{ik} | {}^{K}_{ik} > = M^{*}_{K'}\; M_k\; \frac{h}{d_i}\; N \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P_o)\; e^{-i R K T} <K'|R\,K>$$

Pour avoir une base complète et non "sur-complète", les ondes planes initiales $|K'>$ et $|K^{*}>$ sont prises dans une portion d'espace réciproque telle que l'on n'ait jamais $K' = RK$ pour $K \neq K'$. Sans cela une fonction de base apparaitrait plusieurs fois avec des phases différentes. Par contre la portion d'espace réciproque doit être suffisamment grande pour que, en opérant avec les différents R et K, on retrouve tous les vecteurs du réseau réciproque, affectés d'un coefficient $\Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P_o)\, e^{-i R K.T}$ non nul.

Avec ce choix de K de départ on a :

$$< {}^{K'}_{ik} | {}^{K}_{ik} > = o \qquad \text{si } K' \neq K$$

Si V_o est le volume de la maille élémentaire, le volume du cristal est $N V_o$ on a :

$$< K' | K > = N V_o \, \delta(K', K)$$

et $< {}^{K}_{ik} | {}^{K}_{ik} > = |M_K|^2 \frac{h}{d_i} N^2 V_o \left(\sum_{P \in \{P_o\}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P_o)\, e^{-i K T} \, \delta(K, RK) \right)$

On peut alors choisir M_K de telle manière que toutes les combinaisons de base soient normées à l'unité.

Pour cela posons :

$$(A\text{-}II\text{-}6) \quad L_K = \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P_o)\, e^{-i k T} \, \delta(K, R K)$$

L_K est un nombre positif facile à calculer pour chaque vecteur K ce qui permet de définir M_K à partir de L_K :

$$M_K = \frac{1}{\sqrt{\frac{h}{d_i} N^2 V_o L_K}}$$

On aboutit à 3 définitions équivalentes de $|{}^{K}_{ik}>$:

- La première garde la symétrie du groupe d'espace $\mathcal{H}$

$$|{}^{K}_{ik}> = \frac{1}{\sqrt{NV_o}} \frac{1}{\sqrt{N \frac{h}{d_i} L_K}} \sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik *}_{\mu\mu}(P)\, e^{-i R K T} |RK> \qquad \text{(A-II-7)}$$

- La deuxième utilisant (A-II-3) est plus pratique car la somme est effectuée sur un nombre faible de termes

$$|{}^{K}_{ik}> = \frac{1}{\sqrt{NV_o}} \sqrt{\frac{N d_i}{h L_K}} \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik *}_{\mu\mu}(P_o)\, e^{-i R K T} |RK> \qquad \text{(A-II-8)}$$

- Si la représentation Γ^{ik} est une représentation phasée (cf chapitre A-VII), ce qui peut toujours être le cas dans les groupes effectivement rencontrés, les différentes ondes planes $|RK>$ apparaissent le même nombre de fois L_K, (L_K est alors un nombre entier). Soit N_K le nombre de directions différentes dans la combinaison. On a alors :

$$|{}^{K}_{ik}> = \frac{1}{\sqrt{NV_o}} \frac{1}{\sqrt{N_K}} \left(\frac{1}{L_K} \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik *}_{\mu\mu}(P_o)\, e^{iR K_o T} |RK> \right)$$

soit

$$|{}^{K}_{ik}> = \frac{1}{\sqrt{NV_o}} \frac{1}{\sqrt{N_K}} \sum_{q=1}^{N_K} e^{i\theta_K(q)} |K'_K(q)> \qquad \text{(A-II-9)}$$

Le nombre N_K de branches, les phases $\theta_K(n)$ et les composantes $K'_K(q)$ peuvent être calculés une fois pour toutes par ordinateur et stockés. La formulation (A-II-9) est la plus compacte et elle est équivalente à (A-II-8) car $N_K = \frac{h}{d_i N L_K}$. En effet le groupe ponctuel de $\mathcal{H}$ possède

$\frac{h}{N}$ éléments ; le nombre d'éléments de $\{P_o\}$ ayant $\Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P)$ non nul est :

$$h_{ki} = \frac{h}{N d_i}$$

et chaque branche $K'_K(q)$ apparait L_K fois dans la somme sur $P_o \in \{P_o\}$.

2) Eléments de matrice d'opérateur ayant la symétrie $\mathcal{H}$

a) Cas général . Soit V un opérateur ayant la symétrie du groupe spatial $\mathcal{H}$:

$$< \begin{matrix} K' \\ ik \end{matrix} | V | \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} > = \frac{1}{NV_o} \frac{d_i}{hN} \frac{1}{\sqrt{L_{K'} L_K}} \sum_{P'P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik}_{\mu\mu}(P') \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) < P'K' | V P | K >$$

Le terme de droite peut se simplifier:

$$< P'K' | V P | K > \equiv < K' | P'^{-1} V P | K >$$

$$= < K' | P'^{-1} V P' P'^{-1} P | K >$$

$$= < K' | V P'^{-1} P | K >$$

En utilisant le théorème d'orthogonalité des représentations on trouve :

$$< \begin{matrix} K' \\ ik \end{matrix} | V | \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} > = \frac{1}{NV_o} \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{L_K L_{K'}}} \sum_{P \in \mathcal{H}} \Gamma^{ik\,*}_{\mu\mu}(P) < K' | V P | K >$$

Ce qui donne en suivant des raisonnements identiques à ceux du 1) :

$$< \begin{matrix} K' \\ ik \end{matrix} | V | \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} > = \frac{1}{NV_o} \frac{1}{\sqrt{L_{K'} L_K}} \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik *}_{\mu\mu}(P_o) e^{-i R_o KT} < K' | V | RK >$$

$$< \begin{matrix} K' \\ ik \end{matrix} | V | \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} > = \frac{1}{NV_o} \sqrt{\frac{L_K}{L_{K'}}} \left(\frac{1}{L_K} \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ik *}_{\mu\mu}(P_o) \, e^{-iR_o KT} < K' | V | RK > \right)$$

$$< \begin{matrix} K' \\ ik \end{matrix} | V | \begin{matrix} K \\ ik \end{matrix} > = \frac{1}{NV_o} \sqrt{\frac{N_{K'}}{N_K}} \sum_{q=1}^{N_K} e^{i\theta_K(q)} < K' | V | K''_K(q) > \qquad \text{(A-II-10)}$$

car $N_K L_K = N_{K'} L_{K'} = \frac{h}{d_1 N} = h_{ki}$.

b) cas particulier où l'opérateur est une somme de fonctions décalées périodiquement : Facteurs de Structure et de Forme

$$V(r) = \sum_{\alpha \, T} V_\alpha (r - (r_\alpha + T)) \qquad \text{(ici } T \in \text{Réseau direct)}$$

$V_\alpha(r - (r_\alpha + T))$ est une fonction "centrée" en $r_\alpha + T$

$$< K' | V | K'' > = \sum_{\alpha T} \iiint e^{-i(K'-K'')r} \, V_\alpha (r - (r_\alpha + T)) \, d^3 r$$

Par le changement de variable $r' = r - (r_\alpha + T)$ on obtient :

$$< K' | V | K'' > = \sum_\alpha \left(\sum_T e^{-i(K'-K'')(r_\alpha + T)} \right) \iiint V_\alpha(r') \, e^{-i(K'-K'')r'} \, d^3 r'$$

$$< K' | V | K'' > = N V_o \sum_\alpha S_\alpha (K'-K'') \, F_\alpha (K'-K'')$$

On a utilisé le fait que $K'-K''$ fait partie du réseau réciproque et on a posé :

$$S_\alpha(K) = e^{-iKr_\alpha}$$

et : $$F_\alpha(K) = \frac{1}{V_o} \iiint e^{-iKr} \; V_\alpha(r) \, d^3r \quad .$$

On peut parfois regrouper les $F_\alpha(K)$ provenant d'un même type d'atome si $F_\alpha(K)$, c'est-à-dire $V_\alpha(r)$, présente une symétrie suffisante (isotropie par exemple) :

$$< {}^{K'}_{ik} \; | \; V \; | \; {}^{K}_{ik} > = \sqrt{\frac{N_{K'}}{N_K}} \sum_{q=1}^{N_K} e^{i\,\theta_K(q)} \sum_\alpha S_\alpha(K'-K''_K(q)) \; F_\alpha(K'-K''_K(q)) \quad .$$

(A-II-12)

c) Cas où la série de Fourier de $V(r)$ est connue.

Soit $$V(K) = \frac{1}{V_o} \iiint_{V_o} e^{-iKr} \; V(r) \, d^3r \quad ,$$

on a immédiatement :

$$< {}^{K'}_{ik} \; | \; V \; | \; {}^{K}_{ik} > = \sqrt{\frac{N_{K'}}{N_K}} \sum_{q=1}^{N_K} e^{i\theta_K(q)} \; V(K'-K''_K(q)) \quad . \qquad \text{(A-II-13)}$$

d) Pour l'énergie cinétique on a évidemment :

$$< {}^{K'}_{ik} \; | \; T \; | \; {}^{K}_{ik} > = \frac{1}{2m} \; K^2 \; \delta(K,K') \quad .$$

CHAPITRE III

RECOUVREMENT D'UNE COMBINAISON SYMETRISEE D'ONDES PLANES ET D'UNE COMBINAISON SYMETRISEE DE FONCTIONS ATOMIQUES

1) Formulation générale

Pour pouvoir utiliser le théorème d'orthogonalité, on reprend la définition générale des combinaisons symétrisées. On a :

$$\left|\begin{matrix}\alpha \\ ki\end{matrix}\right> = \frac{1}{\sqrt{\frac{h}{d_i}}\, L_\alpha} \sum_{P\in\mathcal{H}} \Gamma^{ki}_{\mu\mu}(P)^{*}\, P\,|n,t> \qquad \text{(A-III-1)}$$

pour les fonctions atomiques (L_α est déterminé par A-I-5) tandis que les combinaisons symétrisées d'ondes planes sont données par :

$$\left|\begin{matrix}K \\ ki\end{matrix}\right> = \frac{1}{\sqrt{NV_o}} \frac{1}{\sqrt{N\frac{h}{d_i}}\, L_K} \sum_{P\in\mathcal{H}} \Gamma^{ki}_{\mu\mu}(P)^{*}\, P|K> \;;$$

L_K est défini par (A-II-6).

Le recouvrement des deux types de combinaisons est alors :

$$<\left.\begin{matrix}\alpha \\ ki\end{matrix}\right| \left.\begin{matrix}K \\ ki\end{matrix}\right> = \frac{1}{N\frac{h}{d_i}\sqrt{V_o L_\alpha L_K}} \sum_{P'P\in\mathcal{H}} \Gamma^{ki}_{\mu\mu}(P') \Gamma^{ki\,*}_{\mu\mu}(P) <n,t|P'^{-1}P|K>$$

Cette formule peut se simplifier en utilisant le théorème d'orthogonalité entre représentations.

$$< \begin{matrix} \alpha \\ ki \end{matrix} \Big| \begin{matrix} K \\ ki \end{matrix} > = \frac{1}{\sqrt{N_o L_\alpha L_K}} \frac{1}{N} \sum_P \Gamma^{ki*}_{\mu\mu}(P) < n,t|P|K >$$

Cette expression peut encore être précisée en utilisant la définition de la rotation-translation d'une onde plane et en se ramenant à des recouvrements entre une onde plane et une orbitale centrée à l'origine. On peut de plus simplifier par N en n'effectuant la somme que sur l'ensemble fini $\{P_o\}$ (cf équation A-II-3) :

$$< \begin{matrix} \alpha \\ ki \end{matrix} \Big| \begin{matrix} K \\ ki \end{matrix} > = \frac{1}{\sqrt{N_o L_\alpha L_K}} \sum_{P_o \in \{P_o\}} \Gamma^{ki*}_{\mu\mu}(P_o) \; e^{+iR_oK(t-T_o)} < n \,|R_oK >$$

L'ensemble $\{P_o\}$ possède h_{ki} éléments ; on peut les regrouper par paquets de L_K dont chaque élément donne le même vecteur R_oK et fournit une contribution identique à la somme si la représentation Γ^{ki} est en permutation phasée. Il n'y a donc que $N_K = \frac{h_{ki}}{L_K}$ termes différents dans (A-II-2) ce qui peut se symboliser par :

$$\frac{1}{h_{ki}} \sum_{P_o}^{h_{ki}} (\quad) = \frac{1}{N_K} \sum_{q=1}^{N_K} (\quad) \; .$$

Et si l'on pose :

$$N_\alpha = \frac{h_{ki}}{L_\alpha} \qquad \text{(A-III-3)}$$

On obtient :

$$< \begin{matrix} \alpha \\ ki \end{matrix} \Big| \begin{matrix} K \\ ki \end{matrix} > = \frac{1}{\sqrt{N_o}} \sqrt{\frac{N_\alpha}{N_K}} \sum_{q=1}^{N_K} e^{i\theta(q)} \; e^{i K'_K(q)t} < n|K'_K(q) > \qquad \text{(A-III-4)}$$

les phases $\theta(q)$, les vecteurs $K'_K(q)$ et N_α , le nombre d'orbitales différentes par maille élémentaire, ont été déterminés dans les deux chapitres précédents.

2) Recouvrement d'une onde plane et d'une fonction atomique.

Dans l'expression ci-dessus il reste à déterminer la valeur de $< n \,|K'_K(q)>$. En prenant une notation moins compacte, l'orbitale atomique $|n>$ centrée à l'origine peut s'écrire :

$$|\, n\, \ell\, m > = Y_\ell^m\,(\theta_r,\varphi_r)\; F_{n\ell}(r)$$

Les variables θ_r et φ_r de l'harmonique sphérique Y_ℓ^m sont les angles directeurs de $\vec{r}$ en coordonnées sphériques et $F_{n\ell}(r)$ est une fonction radiale normée de $r = |\vec{r}|$.
Le calcul de $<n,\ell,m\,|K>$ est différent suivant que K est nul ou non.

a) cas où $K = 0$

On a alors $N_K = 1$ et les déphasages $\theta(1)$ et $K'(1)t$ sont nuls :

$$< n,\ell,m \;|\, K=0 > \;= \sqrt{4\Pi}\;\Big(\int_o^\infty F_{n\ell}(r)\; r^2\, dr\Big)\; \delta(\ell,o)\; \delta(m,o) \quad .$$

b) cas où $K \neq 0$

L'onde plane $e^{i\vec{K}\,\vec{r}}$ peut se développer en ondes sphériques :

$$e^{i\vec{K}\vec{r}} = 4\,\Pi \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell\; J_\ell(Kr) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^{m*}(\theta_K,\varphi_K)\; Y_\ell^m(\theta_r,\varphi_r) \quad \text{où } J_\ell(x) \text{ est}$$

la fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ .

$$< n,\ell,m \mid K > = 4\Pi \; i^{\ell} \; Y_{\ell}^{m} (\theta_K, \varphi_K) \int_o^{\infty} J_{\ell}(Kr) \; F_{n\ell}(r) r^2 dr \qquad \text{(A-III-5)}$$

Comme les modules des vecteurs $K'_K(q)$ sont tous égaux la formule (A-III-4) devient :

$$< \begin{matrix} \alpha \\ ki \end{matrix} \Big| \begin{matrix} K \\ ki \end{matrix} > = \frac{4\Pi i^{\ell}}{\sqrt{V_o}} \sqrt{\frac{N_\alpha}{N_K}} \left(\sum_q e^{i(\theta_K(q) + K'_K(q)t)} \; Y_{\ell}^{m\,*} (\theta_{K'(q)}, \varphi_{K'(q)}) \right)$$

$$\times \left(\int_{o^-}^{\infty} J_{\ell} (Kr) \; F_{n\ell}(r) \; r^2 dr \right) \qquad \text{(A-III-6)}$$

3) <u>Cas où les orbitales atomiques sont des combinaisons de fonctions de Slater normalisées</u>.

Dans ce cas on peut exprimer $F_{n\ell}(r)$ sous la forme suivante (cf § A-I-2) :

$$F_{n\ell}(r) = \sum_p C_{n\ell}^{p} \; \frac{(2\varepsilon_p)^{n_p + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_p)!}} \; r^{n_p - 1} \; e^{-\varepsilon_p r} \quad (n_p > \ell) \qquad \text{(A-III-7)}$$

La partie radiale de l'intégrale de recouvrement (A-III-6) devient :

$$\int_o^{\infty} J_{\ell}(Kr) \; F_{n\ell}(r) \; r^2 dr = \sum_p C_{n\ell}^{p} \; \frac{2^{n_p + \frac{1}{2}}}{\sqrt{\frac{(2n_p)!}{(n_p)!^2} \varepsilon_p^3}} \; G(n_p, \ell, \tau_p) \qquad \text{(A-III-8)}$$

Dans cette expression on a posé :

$$G(n,\ell,\tau) = \frac{\tau^{n+2}}{n!} \int_0^\infty J_\ell(x)\, x^{n+1}\, e^{-\tau x}\, dx \quad \text{avec : } \tau_p = \frac{\varepsilon_p}{K} \quad .$$

G peut être calculé par récurrence à partir de $G(n',o,\tau)$,

n' variant de $n-\ell$ à n , en utilisant la définition de $J_\ell(x)$:

$$J_\ell(x) = - x^{\ell-1} \frac{d}{dx} (J_{(\ell-1)}\, x^{1-\ell}) \quad \text{et} \quad J_o(x) = \frac{\sin x}{x} \quad .$$

$$G(n\ ,\ell,\tau) = \frac{\tau^{n+2}}{n!} \int_0^\infty J_{\ell-1}(x)\, x^{1-\ell}\, \frac{d}{dx} (x^{n+\ell}\, e^{-\tau x})\, dx$$

$$= \frac{\tau^{n+2}}{n!} \int_o^\infty ((n+\ell) \int_0^\infty J_{\ell-1}(x)\, x^n\, \ell^{-\tau x} - \tau \int_o^\infty J_{\ell-1}(x) x^{n+1} e^{-\tau x} dx)$$

$$G(n,\ell,\tau) = \tau \left[\left(1 + \frac{\ell}{n}\right) G(n-1,\ \ell-1,\ \tau\ ) - G(n,\ell-1,\tau) \right] \qquad \text{(A-III-9)}$$

Il reste à déterminer $G(n,0,\tau)$ par une intégration dans le plan complexe :

$$G(n,0,\tau) = \frac{\tau^{n+2}}{n!} \int_0^\infty \frac{\sin x}{x}\ e^{-\tau x}\ x^{n+1}\ dx \quad .$$

On trouve :

$$G(n,0,\tau) = \tau\ \ Im\ \left(\frac{1}{(1 - \frac{i}{\tau})^{n+1}} \right) \qquad \text{(A-III-10)}$$

On peut traiter par une formule unique les cas $|\vec{K}| \neq 0$ et $|\vec{K}| = 0$ si l'on pose $G(n,\ell,\infty) = (n+1)\,\delta(\ell,0)$. Ceci est bien conforme aux limites que l'on trouve pour $G(n,\ell,\tau)$ lorsque τ tend vers l'infini.

$$< {}^{\alpha}_{ki} \Big| {}^{K}_{ki} > = i^{\ell} \sqrt{\frac{4\Pi\, N_\alpha}{V_o N_K}} \; S\Big(\sum_{q=1}^{N_K} e^{i(\theta_K(q)+K'_K(q)t)} \sqrt{4\Pi}\; Y_\ell^{m*}\,(\theta_{K'(q)},\varphi_{K'(q)}) \Big)$$

(A-III-11)

avec : $- \tau_p = \dfrac{\varepsilon_p}{|\vec{K}|}$

$$- S = \sum_p C_{n\ell} \; \frac{2^{n_p+\frac{1}{2}}\; G(n_p,\ell,\tau_p)}{\sqrt{\dfrac{(2n_p)!}{(n_p!)^2}\;\varepsilon_p^3}}$$

et les formules (A-III-9) et (A-III-10) .

Les ensembles n_p et ε_p ainsi que les coefficients $C^p_{n\ell}$ sont publiés dans plusieurs tables de fonctions atomiques "self-consistentes"

CHAPITRE IV

DENSITE ELECTRONIQUE

La densité électronique totale $D(r)$ d'un solide à température nulle est la somme de toutes les densités partielles liées aux différents états d'énergie inférieure à celle du niveau de Fermi. Pour un solide ordonné les états $\psi_{kp}(r)$ sont repérés par le moment k et par l'indice p qui précise le numéro de la bande à partir du niveau d'énergie la plus basse. Pour un semi-conducteur le nombre B de bandes à prendre en compte est toujours le même quelque soit k ; B égal au nombre d'électrons par maille(divisé par 2 si l'on ne tient pas compte du spin). La densité partielle $D_{kp}(r)$ est égale à $\psi^{\star}_{kp}(r)\ \psi_{kp}(r)$ si $\psi_{kp}(r)$ est normée à 1 sur tout le cristal. Si le cristal contient N mailles élémentaires il y a N points différents dans la zone de Brillouin.

$$D(r) = 2 \sum_{p=1}^{B} \sum_{k=1}^{N} D_{kp}(r) \qquad \text{(A-IV-1)}$$

Le volume de la zone de Brillouin étant $\frac{(2\Pi)^3}{V_o}$, chaque point occupe le volume $\frac{(2\Pi)^3}{NV_o}$ dans l'espace réciproque. On peut remplacer la somme sur la zone de Brillouin par une intégrale puisque N est très grand.

$$D(r) = 2 \frac{N V_o}{(2\Pi)^3} \sum_{p=1}^{B} \iiint_{ZB} D_{kp}(r) \quad d^3k \qquad \text{(A-IV-2)}$$

avec : $\iiint_{N V_o} D_{kp}(r) \quad d^3r = 1$

1) Echantillonnage de la zone de Brillouin

La somme (A-IV-2) sur la zone de Brillouin est incalculable analytiquement ; elle peut être simulée par un échantillonnage de points qui sont, soit choisis régulièrement, soit pris au hasard (méthode de Monte Carlo). On peut au contraire choisir ces points judicieusement de manière à ce que la perte d'information en échantillonnant soit minimisée par rapport au résultat que donnerait l'intégration sur la zone de Brillouin dans l'équation (A-IV-2). Dans ce dernier cas la densité partielle est affectée d'un coefficient de pondération ρ_k. Ces points appelés points spéciaux de Chadi et Cohen sont présentés rapidement plus loin (A-VIII) .

$$D(r) = 2N \sum_{p=1}^{B} \sum_{k} D_{kp}(r) \quad \rho_k \qquad \text{(A-IV-3)}$$

avec $\sum_{k} \rho_k = 1$

2) Symétrie de D(r)

La fonction densité totale D(r) est une fonction réelle qui possède toutes les propriétés de symétrie du cristal ;

elle se transforme donc comme la représentation identique de $\mathcal{H}$. Par contre les densités partielles $D_{kp}(r)$, si elles sont bien réelles et invariantes par translation, ne présentent pas toutes les symétries du groupe spatial. Pour obtenir la symétrie totale il faut regrouper les densités partielles provenant des vecteurs k' appartenant aux différentes branches de l'étoile de k. Dans le langage des groupes cela revient à dire que l'on projette D_{kp} sur la représentation identique ; soit $\overset{1}{D}_{kp}(r)$ cette projection:

$$\overset{1}{D}_{kp}(r) = \frac{1}{h} \sum_{P \in \mathcal{H}} P \; D_{kp}(r) \qquad \text{(A-IV-4)}$$

On remarquera que $\overset{1}{\Gamma}(P) \equiv 1$ et que $\iiint_{N\, V_o} \overset{1}{D}_{kp}(r) \; d^3r = 1$.

Le vecteur k est alors choisi dans une fraction de la zone de Brillouin telle que toutes les autres parties de cette zone soient prises en compte par les opérations P du groupe $\mathcal{H}$. Chaque point k apparaitra N fois dans la somme puisque N est l'ordre du sous-groupe invariant des translations primitives. Le volume occupé par la portion "irréductible" d'espace réciproque est le $h_R^{\text{ième}}$ de celui de la zone de Brillouin, h_R étant l'ordre du groupe ponctuel de $\mathcal{H}$. Les points situés sur les plans frontière ne posent pas de problème car leurs coefficients de pondération ρ_k en tiennent compte.

Sachant que $h = N\, h_R$, on obtient à partir de (A-IV-3) :

$$D(r) = 2 \sum_{p=1}^{B} \sum_{k} \rho_k \frac{1}{h_R} \sum_{P \in \mathcal{H}} P \; D_{kp}(r) \quad \text{avec} \quad \sum_{k} \rho_k = 1 \qquad \text{(A-IV-5)}$$

Les points k sont pris dans la partie génératrice de la zone de Brillouin.

3) Utilisation des états propres des points de haute symétrie

Les fonctions ψ_{kp} peuvent s'exprimer sur la base orthonormée complête des fonctions propres de H en k_o (Théorème de Floquet-Bloch).

$$\psi_{kp}(r) = e^{i(k-k_o)r} \sum_{i\mu m} a^{k_o k}_{i\mu m,p} \psi_{k_o i\mu m}(r) \qquad \text{(A-IV-6)}$$

- i et μ caractérisent la représentation irréductible en k_o et son numéro de fonction de base,
- m est un indice pour repérer les différentes fonctions, k_o i et μ étant fixés.

La densité partielle symétrisée est alors :

$$\frac{1}{h_R} \sum_{P\in\mathcal{H}} P\, D_{kp}(r) = \sum_{\substack{i\mu m \\ i'\mu'm'}} a^{k_o k^*}_{i'\mu'm',p}\, a^{k_o k}_{i\mu m,p} \sum_P \frac{1}{h_R} \left(\sum_{\mu'''} \psi^*_{k_o i'\mu'''m'}(r)\, \Gamma^{i'k_o^*}_{\mu'''\mu'}(P) \right) \left(\sum_{\mu''} \psi_{k_o i\mu''m}(r) \Gamma^{ik_o}_{\mu''\mu}(P) \right)$$

(A-IV-7)

Si l'on utilise le théorème d'orthogonalité on trouve une formule dans laquelle les représentations différentes sont découplées :

$$\frac{1}{h_R} \sum_{P \in \mathcal{H}} P\, D_{kp}(r) =$$

$$\sum_{imm'} \left(\sum_{\mu=1}^{d_i} a^{k_o k^*}_{i\mu m', p}\; a^{k_o k}_{i\mu m, p} \right) \left\{ \frac{N}{d_i} \sum_{\mu'=1}^{d_i} \psi^*_{k_o i\mu' m'}(r)\; \psi_{k_o i\mu' m}(r) \right\}$$

(A-IV-8)

Pour des raisons de précision numérique, tous les développements (A-IV-6) ne sont pas faits à partir des fonctions propres d'un même point k_o de haute symétrie. En réalité les fonctions $\psi_{k_o i\mu m}$ sont calculées en tous points k_o de haute symétrie et, pour chaque point spécial k de Chadi et Cohen, on recherche le point k_o le plus proche. La densité totale peut alors s'écrire :

$$D(r) = \sum_{k_o} \left(\sum_{im'm} C^{k_o}_{im'm}\; F^{k_o}_{im'm}(r) \right) \qquad \text{(A-IV-9)}$$

expression dans laquelle $C^{k_o}_{im'm}$ est défini comme suit :

$$C^{k_o}_{im'm} = 2 \sum_{k} \rho_k \left\{ \sum_{p=1}^{B} \left(\sum_{\mu=1}^{d_i} a^{k_o k^*}_{i\mu m', p}\; a^{k_o k}_{i\mu m, p} \right) \right\} \qquad \text{(A-IV-10)}$$

La somme sur k est faite sur les points qui ont le même "pivot" k_o et celle sur μ n'est effectuée que sur les différentes fonctions propres de la seule branche k_o (cf A-IV-6).

$C^{k_o}_{imm'}$ obéit aux relations suivantes :

$$C^{k_o}_{im'm} = C^{k_o *}_{imm'} \quad \text{et} \quad \sum_{im} C^{k_o}_{imm} = 2B$$

Les coefficients $a^{k_o k}_{i\mu m,p}$ sont calculés par une méthode de perturbation ou en diagonalisant la matrice hamiltonien, ce qui donne facilement $C^{k_o}_{imm'}$, en utilisant (A-IV-10).

Les fonctions $F^{k_o}_{im'm}(r)$ sont définies par l'expression suivante :

$$F^{k_o}_{im'm}(r) = \frac{N}{d_i} \sum_{\mu=1}^{d_i} \psi^{*}_{k_o i\mu m'}(r)\, \psi_{k_o i\mu m}(r) \qquad \text{(A-IV-11)}$$

La somme sur μ porte ici sur toutes les fonctions du multiplet (étoile de k_o), (cf somme sur μ''' et μ'' de A-IV-7). Ces fonctions obéissent aux relations suivantes :

$$F^{k_o}_{im'm}(r) = F^{k_o *}_{imm'}(r) \quad \text{et} \quad \iiint_{V_o} F^{k_o}_{im'm}(r)\, d^3r = \delta(m,m')$$

En utilisant pour $D(r)$ l'expression (A-IV-9) et les propriétés de C et F, on retrouve bien que :

$$\iiint_{V_o} D(r)\, d^3r = 2B \quad \text{qui est le nombre d'électrons par maille .}$$

Les états $\psi_{k_o i\mu m}(r)$ qui servent à définir $F^{k_o}_{im'm}(r)$ sont développés sur une base de fonctions $\varphi_{k_o i\mu n}(r)$ indépendantes du potentiel :

$$\psi_{k_o i\mu m}(r) = \sum_n \varphi_{k_o i\mu n}(r) \; b^{ik_o}_{nm} \qquad \text{(A-IV-12)}$$

Les coefficients $b^{ik_o}_{nm}$ sont indépendants de μ par raison de symétrie. Ils ne sont donc calculés que pour une seule valeur de μ par représentation (k_o,i). On peut donc écrire $F^{k_o}_{im'm}(r)$ sous la forme de combinaisons de fonctions qui ne dépendent que de la symétrie du problème :

$$F^{k_o}_{im'm}(r) = \sum_{n'n} b^{ik_o*}_{n'm'} \; b^{ik_o}_{nm} \; G^{k_o}_{in'n}(r) \qquad \text{(A-IV-13)}$$

où :

$$G^{k_o}_{in'n}(r) = \frac{N}{d_i} \sum_{\nu=1}^{d_i} \varphi^*_{k_o i\nu n'}(r) \; \varphi_{k_o i\nu n}(r) \qquad \text{(A-IV-14)}$$

Cette définition de $G_{in'n}(r)$ sous-entend une somme triple puisque $\varphi_{k_o i\nu n}(r) = M_n \sum_P \Gamma^*_{\nu\mu}(P) \; P \; f_n(r)$ (cf (A-I-13)). Elle peut s'écrire sous une forme moins symétrique qui ne comporte qu'une somme double :

$$G^{k_o}_{in'n}(r) = M^{ik_o\mu}_{n'} \; \frac{h}{d_i} \; N \; \mathcal{P}^{o}_{11} \; (f^*_{n'}(r) \; \varphi_{k_o i\mu n}(r)) \qquad \text{(A-IV-15)}$$

où $\mathcal{P}^{o}_{11}$ est le projecteur sur la représentation identité (cf A-I-12). La fonction $G^{k_o}_{in'n}(r)$ a la symétrie du cristal et son intégrale sur une maille élémentaire est égale à $\delta_{n'n}$, elle peut être développée sur une base de fonctions propres de la représentation identique que l'on

notera $\varphi_{ov}(r)$ par analogie avec les fonctions $\varphi_{k_o i\mu n}(r)$ dans lesquelles on avait $k=0$, $i=1$ et $\mu=1$.

La base en φ_{ov} peut être différente de celle qui sert à déterminer les fonctions d'onde en Γ .

$$G^{k_o}_{in'n}(r) = \sum_v \varphi_{ov}(r) \quad g^{k_o}_{v,in'n}$$

Inversement les composantes $g^{k_o}_{v,in'n}$ sont données par :

$$g^{k_o}_{v,in'n} = \sum_{v'} (S^{-1})_{vv'} \iiint_N V_o \; \varphi^{\star}_{ov'}(r) \quad G^{k_o}_{in'n}(r) \quad d^3r \quad .$$

Dans cette formule S^{-1} est l'inverse de la matrice S des recouvrements entre fonctions $\varphi_{ov}(r)$:

$$S_{v'v} = \iiint_N V_o \quad \varphi^{\star}_{ov'}(r) \quad \varphi_{ov}(r) \quad d^3r \quad .$$

On peut écrire que $\varphi_{ov}(r)$ est la projection normalisée d'une fonction $f^o_v(r)$ sur la représentation identique :

$$\varphi^o_v(r) = M^o_v \quad \mathcal{P}^o_{11} \quad f^o_v(r) \quad .$$

La normalisation M^o_v sera précisée plus loin. En rassemblant les équations (A-IV-15,13 et 9) on trouve un développement de $D(r)$ sur la base des fonctions invariantes $\varphi_{ov}(r)$:

$$D(r) = \sum_{v} \varphi_{ov}(r) \left(\sum_{k_o} \sum_{in'n} d^{k_o}_{in'n} \; g^{k_o}_{v,in'n} \right) \qquad \text{(A-IV-16)}$$

avec :

$$d^{k_o}_{in'n} = \sum_{m'm} b^{ik_o*}_{n'm'} \; b^{ik_o}_{nm} \; C^{k_o}_{im'm}$$

et :

$$g^{k_o}_{v,in'n} = \frac{h}{d_i} NM^{ik_o\mu}_{n'} \left(\sum_{v'} (S^{-1})_{vv'} \; M^{o}_{v'} \iiint_{NV_o} f^{o*}_{v'}(r) \mathcal{P}^{o}_{11}(f^{*}_{n'}(r) \; \varphi_{k_o i\mu n}) d^3r \right)$$

les quantités $b^{k_o i}_{nm}$ et $C^{k_o}_{im'm}$ étant définies en (A-IV-12) et (A-IV-10).

4) Développement en série de Fourier de la densité électronique

a) Cas général :

Le développement en série de Fourier peut être obtenu en utilisant pour fonctions de base φ_{ov} des combinaisons orthonormées et symétrisées d'ondes planes ; S est alors une matrice identité et nous noterons φ_{ov} sous la forme $| \; ^{K}_{o} >$ (cf § A-II) :

$$| \; ^{K}_{o} > = \frac{1}{\sqrt{NV_o N_K}} \sum_{q=1}^{N_K} e^{i\theta_K(q)} \; | K_K(q) > \Rightarrow M^{o}_{K} = \sqrt{\frac{N_K}{N V_o}}$$

Le développement en série de Fourier de $D(r)$ s'écrit alors :

$$D(r) = \frac{1}{V_o} \sum_K \left(\sum_{q=1}^{N_K} e^{i\theta_K(q)} |K_K(q)\rangle \right) \left(\sum_{k_o} \sum_{in'n} d^{k_o}_{in'n} \; g^{k_o}_{K,in'n} \right) \qquad \text{(A-IV-17)}$$

avec

$$g^{k_o}_{K,in'n} = \frac{h}{d_i} \; M^{ik_o\mu}_{n'} \iiint_{NV_o} e^{-iKr} \; \mathcal{P}^{o}_{11} \; (f^{*}_{n'}(r) \; \varphi_{k_o i\mu n}(r)) d^3r$$

Les vecteurs K sont choisis dans un $h_R^{\text{ième}}$ du réseau réciproque. Les composantes suivant les autres directions $K_K(q \neq 1)$ se déduisent de celles selon K par un simple déphasage $\theta_K(q)$. Cette formulation donne automatiquement la symétrie de $D(r)$, découple les différentes représentations i de k_o alors que la densité est évaluée en des points k où le couplage existe ; de plus si les représentations i sont dégénérées le calcul n'est effectué que sur une seule fonction μ multiplet ($g^{k}_{K,in'n}$ est indépendant de μ).

b) Cas où les fonctions $f_n(r)$ sont aussi des ondes planes

Il a été vu par ailleurs que les fonctions $\Phi_{k_o i\mu m}(r)$ sont développées sur une base mixte de combinaisons d'ondes planes et de fonctions atomiques. Le calcul des éléments $g^{k_o}_{K,in'n}$ n'est pas impossible mais il semble disproportionné. Nous avons projeté (cf appendice B) $\psi_{k_o i\mu m}$ dans le sous espace , déjà bien complet, des ondes planes et renormalisé l'état obtenu ; ces nouvelles fonctions ne sont plus rigoureusement orthogonales entre elles mais cette perte d'informations n'apporte

que des perturbations négligeables. Dans l'équation (A-IV-12) ce sont ces projections qui sont notées $\psi_{k_o i\mu m}$ les fonctions f_n sont alors des ondes planes $f_{K'} = e^{iK'r}$; $M_{K'}^{k_o i\mu}$ vaut $\sqrt{\frac{N_{K'}}{NV_o}} \frac{d_i}{h}$ et $g^{k_o}_{K,iK'K"}$ s'écrit :

$$g^{k_o}_{K,iK'K"} = \sqrt{\frac{N_{K'}}{N_{K"}}} \sum_{q"=1}^{N_{K"}} e^{i\theta_{K"}(q)} \frac{1}{V_o} \iiint_{V_o} e^{-K'r} \overset{\circ}{\mathcal{P}}_{11} (e^{i(K_{K"}(q")-K')r}) d^3r$$

Comme la fonction sur laquelle agit l'opérateur $\overset{\circ}{\mathcal{P}}_{11}$ présente la même périodicité que le cristal, il suffit d'effectuer la somme (implicite dans $\overset{\circ}{\mathcal{P}}_{11}$) sur les $h_R = \frac{h}{N}$ éléments de l'ensemble $\{P_o\}$ défini pour la représentation identique (cf A-II). On trouve alors pour $g^{k_o}_{K,iK'K"}$ une expression aisément calculable qui, avec les équations (A-IV-17,16 et 10) permet de déterminer le développement de Fourier de la densité électronique totale.

$$g^{k_o}_{K,iK'K"} = \sqrt{\frac{N_{K'}}{N_{K"}}} \frac{1}{h_R} \sum_{q"=1}^{N_{K"}} e^{i\theta_{K"}(q")} \sum_{P_o \in \{P_o\}} e^{-iKT_o} \delta(K, R(K_{K"}(q")-K')) \qquad \text{(A-IV-18)}$$

La définition (A-IV-10) de $C^{k_o}_{im'm}$ doit être légèrement modifiée

si l'on tient compte du spin par une métode de perturbation. Pour chaque couple $(k_o i)$ une faible fraction (40000 sur environ un million) des composantes $g^{k_o}_{K,iK'K''}$ est non nulle. La relation

$$g^{k_o}_{K,iK'K''} = g^{k_o *}_{-K,iK''K'}$$

peut être utilisée pour réduire de moitié la taille des calculs mais des précautions doivent être prises car $-K$ ne fait pas partie de la portion d'espace réciproque dans lequel est choisi K, si $K \neq 0$.

CHAPITRE V

OPERATEURS NON INVARIANTS

PAR RAPPORT AUX OPERATIONS DU GROUPE DE SYMETRIE

Les résultats ou raisonnements présentés dans ce chapitre sont pour la plupart bien connus mais ils permettent de préciser les notations et conventions utilisées par ailleurs dans cet appendice.

1) Opérateur quantité de mouvement $\vec{P}$

a) Transformation de $\vec{P}$ sous l'influence des opérations d'un groupe d'espace

Un élément U de groupe d'espace se compose d'une rotation R(U) suivie d'une translation $\vec{T}(U)$ non obligatoirement primitive, ce qui se traduit sur une base orthonormée $\{\vec{a}_i\}$ par :

$$U\,\vec{r} = (R|T)\,\vec{r} = \vec{T}(U) + \sum_{i=1}^{3} \vec{a}_i \left(\sum_{j=1}^{3} R_{ij}(U)\, r^j \right)$$

Nous avons pris la convention de Wigner pour la transformation des fonctions :

$$U\varphi(\vec{r}) = \varphi(U^{-1}\,\vec{r}).$$

Sur la base des fonctions propres $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ de $\vec{P}$ on peut voir que :

$$U\,P_i\,U^{-1} = \sum_{j=1}^{3} P_j\, R_{ji}(U)$$

La même matrice R(U) est utilisée pour les composantes covariantes et contravariantes car elle est orthogonale.

b) Etats propres non relativistes en un point quelconque de la zone de Brillouin, méthode k p

D'après le théorème de Bloch, les fonctions propres de l' hamiltonien d'un système périodique peuvent s'écrire :

$$\psi_{kp}(r) = e^{i k r} U_{kp}(r) \qquad \text{(A-V-1)}$$

L'ensemble des fonctions $U_{kp}(r)$, pour tout k fixé, forme une base complète pour les fonctions ayant la périodicité du système. On peut donc développer les fonctions U_{kp} sur une base préalablement établie de fonctions $U_{k_o m}(r)$ ce qui se traduit (cf A-IV-6) par cette relation de dépendance :

$$\psi_{kp}(r) = e^{i(k-k_o) r} \sum_m a_{mp} \psi_{k_o m}(r) \qquad \text{(A-V-2)}$$

Le facteur $e^{i(k-k_o) r}$ peut être éliminé en posant :

$$\psi'_{kp}(r) = e^{-i(k-k_o) r} \psi_{kp}(r) = \sum_m a_{mp} \psi_{k_o m}(r) \qquad \text{(A-V-3)}$$

L'équation aux fonctions propres :

$$H \psi_{kp}(r) = E_{kp} \psi_{kp}(r) \quad ,$$

devient alors :

$$H' \psi'_{kp} = (e^{-i(k-k_o)r} H e^{i(k-k_o)r}) \psi'_{kp} = F_{kp} \cdot \psi'_{kp} \qquad \text{(A-V-4)}$$

L'opérateur H' est hermitique. Si H est un hamiltonien non relativiste et si le potentiel est uniquement local on a :

$$H' = H + \frac{1}{m}(k-k_o).P + \frac{1}{2m}(k-k_o)^2 \qquad (A\text{-}V\text{-}5)$$

Si par contre le potentiel contient une partie non locale V_{NL}, il suffit d'ajouter à cette expression le terme $e^{-i(k-k_o)r} \times V_{NL} e^{i(k-k_o)r} - V_{NL}$ dont on peut faire un développement de Taylor en $(k-k_o)$.

c) Cas relativiste, couplage spin - orbite

On développe ψ'_{kp} sur la base $\psi_{k_o m}|\alpha>$, $|\alpha>$ représentant les deux états de spin de l'électron :

$$\psi'_{kp} = \sum_{\alpha m} a_{\alpha mp} \psi_{k_o m}|\alpha>$$

En négligeant la correction, d'ailleurs simple à calculer, de l'énergie cinétique, on obtient pour H'_R l'expression suivante :

$$H'_R = H - \frac{1}{4c^2m^2}(E \Lambda P)\sigma + \frac{1}{m}\left(P - \frac{1}{4mc^2}\sigma \Lambda E\right).(k-k_o) + \frac{1}{2m}(k-k_o)^2 \qquad (A\text{-}V\text{-}6),$$

$$H'_R = H_R + \frac{1}{m}\Pi(k-k_o) + \frac{1}{2m}(k-k_o)^2 ,$$

avec $\Pi = P - \frac{1}{4mc^2}\sigma \Lambda E$.

Le champ électrique E peut être déterminé à partir des composantes de Fourier de la densité électronique par :

$$\text{div } E = 4\pi \rho(r), \qquad \text{rot } E = 0$$

$$\text{et } \rho(r) = \sum_q \rho(q) e^{iqr}$$

On trouve :

$$\vec{E} = (-i)\ 4\Pi \sum_{q \neq 0} \rho(q)\ \frac{\vec{q}}{q^2}\ e^{iqr} \qquad \text{(A-V-7)}$$

ce qui détermine complétement H'_R.

Si l'on néglige le gradient du potentiel d'échange-corrélation on trouve :

$$E = (-i)\ [P,H] \qquad \text{(A-V-8)}$$

et

$$E \wedge P = (-i)\ P\ H \wedge P \qquad \text{(A-V-9)} \quad .$$

L'élément de matrice de couplage spin-orbite s'écrit alors :

$$\langle \psi_{k_o m\alpha} \left| \frac{-1}{4\ m^2c^2}\ (E \wedge P.\ \sigma) \right| \psi_{k_o m'\alpha'} \rangle = \frac{i}{4\ m^2c^2} \times$$

$$\sum_{\substack{m'' \\ abc}} \varepsilon_{abc} \langle \psi_{k_o m} | P_a | \psi_{k_o m''} \rangle E_{k_o m''} \langle \psi_{k_o m''} | P_b | \psi_{k_o m'} \rangle \langle \alpha | \sigma_c | \alpha' \rangle$$

ε_{abc} étant le tenseur de permutation circulaire. Contrairement aux apparences, cette expression ne dépend pas du zéro de l'énergie. Si cette formule semble conduire à des calculs simples, sa convergence est laborieuse, ce qui explique sans doute son absence dans la littérature.

d) Règles de somme

De l'énergie $E_p(k_o)$ et de la donnée des états $|k_o p'\rangle$ au point k_o, on trouve par calcul de perturbation l'énergie $E_p(k)$ de la bande numéro p(cf A-V-5).

$$E_p(r) = E_p(k_o) + \frac{1}{2m}(k-k_o)^2 + \frac{1}{m} < k_o p|\Pi|k_o p > (k-k_o)$$

$$+ \frac{1}{m^2} \sum_{p' \neq p} \frac{|< k_o p|\Pi|k_o p' > (k-k_o)|^2}{E_p(k_o) - E_{p'}(k_o)} \quad .$$

On en déduit la masse effective en k_o suivant les directions i et j :

$$\left(\frac{m}{m_{eff}}\right)_{ij} = m\left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \, \partial k_j}\right)_{k=k_o} = \delta_{ij} + \frac{2}{m} \sum_{p' \neq p} \frac{< k_o p|\Pi_i|k_o p' >< k_o p'|\Pi_j|k_o p >}{E_p(k_o) - E_{p'}(k_o)}$$

(A-V-10)

Ces formules ne sont normalement valables que dans le cas non dégénéré.

Dans le cas inverse il est souvent possible, par une transformation unitaire sur $|k_o p >$, d'obtenir des matrices diagonales pour les trois composantes de Π qui ne sont plus cartésiennes.
Les dérivées premières et secondes de E(k) par rapport à k sont alors continues. Il y a risque de croisement de bandes et l'indice p de bande ne traduit plus l'ordre de numérotation en énergie croissante.
De plus, puisque E(k) a la périodicité du réseau réciproque, on a :

$$\iiint \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \, d^3k = o \quad .$$

On aboutit à une formule proche de celle de la règle de somme des forces d'oscillateurs d'un système fini :

$$\frac{2}{m} \frac{V_o}{8\pi^3} \sum_{p' \neq p} \iiint_{BZ} \frac{|<kp|\Pi_i|kp' >|^2}{E_{p'}(k) - E_p(k)} \, d^3k = 1 \quad \forall \, p \quad .$$

On peut sommer cette dernière expression sur les N_e bandes occupées du semi-conducteur. Ce nombre N_e est aussi le nombre d'électrons par maille (on tiendra compte du spin éventuellement par un facteur 2). Dans cette sommation les contributions pour p' inférieur ou égal à N_e s'annulent.

On obtient :

$$\sum_{p \leq N_e} \sum_{p' > N_e} \frac{V_o}{8\Pi^3} \iiint_{BZ} d^3k \; \frac{2}{m} \; \frac{|<kp|\Pi_i|kp'>|^2}{E_{p'}(k) - E_p(k)} = N_e \qquad \text{(A-V-11)}$$

e) Partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la constante dielectrique

Si l'on ne considère que les transitions dipolaires électriques, la formule d'Elliott /25/ donnant la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la constante diélectrique, devient :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{e^2}{m^2 \omega^2 2\Pi} \sum_{\substack{p_i \leq N_e \\ p_f > N_e}} \iiint_{BZ} d^3k \; |<kp_i|\vec{u}.\vec{P}|kp_\ell>|^2 \; \delta(\hbar\omega - E_{p_f} + E_{p_i}) \qquad \text{(A-V-12)}$$

Le vecteur $\vec{u}$ est un vecteur unitaire parallèle au champ électrique. Si dans l'équation (A-V-11) on assimile $\vec{\Pi}$ à $\vec{P}$ c'est à dire que l'on néglige le couplage spin-orbite, on trouve une règle de somme indépendante de la direction de $\vec{u}$ qui relie $\varepsilon''(\omega)$ à la fréquence plasma des électrons de valence :

$$\int_o^\infty \varepsilon''(\omega) \; \omega \, d\omega = \frac{\Pi}{2} \; \frac{4\Pi N_e e^2}{m V_o} = \frac{\Pi}{2} \; \omega_p^2 \qquad \text{(A-V-13)}$$

La réponse diélectrique $\varepsilon''(\omega)$ d'un système est inchangée si le système subit l'une quelconque des opérations de symétrie qui le laissent invariant. D'après la formule (A-V-12), ε'' est une forme quadratique des cosinus directeurs de $\vec{u}$ dont les six coefficients ne sont pas tous indépendants. En effet l'opérateur P_ℓ $(1 \leqslant \ell \leqslant 3)$ peut se décomposer en opérateurs irréductibles P_ν^j du groupe $\mathcal{H}$:

$$P_\ell = \sum_{j\,\nu} P_\nu^j \; \alpha_{j\nu,\,\ell}$$

On suppose que la représentation j n'apparait qu'une fois au maximum dans la décomposition. Cette simplification est justifiée pour les groupes à symétrie notable. En appliquant à $\vec{u}$ toutes les opérations du groupe $\mathcal{H}$ dans (A-V-12), en sommant et en utilisant le grand théorème d'orthogonalité on trouve :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon''(\omega) &= \sum_j A_j(\vec{u})\;\; \varepsilon^{j''}(\omega) \\ \text{avec :}\quad A_j(\vec{u}) &= \sum_{\ell\ell'} u_\ell\, u_{\ell'} \left(\sum_\nu \alpha^{\star}_{j\nu,\ell'}\;\; \alpha_{j\nu,\ell} \right) \\ \text{et :}\quad \varepsilon^{j''}(\omega) &= \frac{1}{d_j} \sum_{\mu=1}^{d_j} \varepsilon_\mu^{j''}(\omega) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A-V-14)}$$

$\varepsilon_\nu^{j''}(\omega)$ est la constante diélectrique que l'on obtient en remplaçant, dans (A-V-12), $\vec{u}\,\vec{P}$ par P_ν^j. Si avant d'intégrer sur k, l'on y fait la somme sur μ, on trouve une fonction de k qui a la symétrie de la zone de Brillouin (théorème d'Unsöld). On peut donc n'intégrer que sur un $h_R^{\text{ième}}$ de la zone de Brillouin ou utiliser les points spéciaux de Chadi et Cohen (cf Appendice A-VIII).

On retrouve en particulier pour un cristal à symétrie hexagonale la formule suivante :

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_z(\omega) \cos^2\theta + \frac{\varepsilon''_x(\omega) + \varepsilon''_y(\omega)}{2} \sin^2\theta$$

Les quantités ε''_x , ε''_y et ε''_z sont les constantes diélectriques calculées selon (A-V-12) dans laquelle on prend $\vec{u} \cdot \vec{P} = P_x$, P_y et P_z ; l'intégration n'y est faite que sur un $h_R^{ième}$ de la zone de Brillouin et le résultat doit être multiplié par h_R .

Pour pouvoir évaluer $\varepsilon''(\omega)$ il reste à déterminer les éléments de matrice de $\vec{P}$ entre états $|kp>$, k étant quelconque. Il se déduisent de ceux calculés en k_o ; en effet (cf A-IV-6) on a :

$$|kp> = e^{i(k-k_o)r} \sum_{i\mu m} a_{i\mu m,p} |k_o i\mu m> \quad ,$$

ce qui donne :

$$<kp|\vec{P}|kp'> = (\vec{k-k_o})\,\delta(p,p') + \sum_{\substack{i\mu m \\ i'\mu'm'}} a^*_{i\mu m,p}\, a_{i'\mu'm',p'} <k_o i\mu m|\vec{P}|k_o i'\mu'm'>$$

Les fonctions $|k_o i\mu m>$ sont développées en combinaisons symétrisées d'ondes planes ce qui permet de calculer

$<k_o i\mu m|\vec{P}|k_o i'\mu'm'>$ (cf A-II-9 et A-IV-12).

Les règles de somme sur $<kp|\vec{P}|kp'>$ ont été vérifiées numériquement, compte tenu d'une certaine marge d'erreur due à la finitude des bases de fonctions.

2) Couplage spin-orbite par opérateur ℓs.

a) Présentation générale

Tel qu'il a été choisi au chapitre II, l'hamiltonien de couplage spin-orbite s'écrit :

$$H^{so} = P_{ex} \{ \sum_t \zeta_t \; (\sum_{t_j} \vec{\ell}_{t_j} \vec{s} \;)\} \; P_{ex} \qquad \text{(A-V-15)}$$

Dans cette expression :

- P_{ex} est le projecteur sur les orbitales externes des différents éléments t du composé. La projection sur les états s est superflue et dans les corps qui nous intéressent il suffit de connaitre celles sur les fonctions p.

- L'opérateur ℓ_{t_j} mesure uniquement le moment cinétique des orbitales centrées en t_j.

Les éléments de matrice de la perturbation H^{so} sont calculés sur la base formée par le produit de fonctions spatiales $\psi_{k_o i\mu m}$ et d'états de spin $|s_z>$, base qui n'est donc pas standard pour les représentations du groupe spatial double.

La définition (A-V-15) de l'opérateur H^{so} doit être examinée plus à fond lorsque l'on ne peut négliger les recouvrements entre orbitales externes centrées sur des atomes différents. Il semble préférable d'en déterminer d'abord les éléments de matrice sur la base des fonctions ψ ($|\psi_{k_o i\mu m}>$). Puisque l'on cherche à connaitre les composantes de ψ suivant les états p externes, il faut raisonner selon un modèle LCAO.

Développons donc les fonctions ψ en orbitales atomiques normées, en négligeant dans un premier temps leurs propriétés de symétrie :

$$|\psi_m> = \sum_{t,j,n,\ell,\ell_z} |n\ell\ell_z, t_j> C_m^{tjn\ell\ell_z}$$

Il semble alors logique de poser que l'élément

$< s'_z | < \psi_{m'} | H^{so} | \psi_m > | s_z >$ est la somme des contributions en $\zeta_t \vec{\ell} \vec{s}$ de chacun des atomes multipliées par les produits $C_{m'}^{\star}, C_m$ correspondant à ces sites, c'est à dire que :

$$< s'_z | < \psi_{m'} | H^{so} | \psi_m > | s_z > =$$

$$\sum_t \sum_j \sum_{n_t} \sum_{\ell_t} \sum_{\ell_{z'}} \sum_{\ell_z} < s'_z | < n_t \ell_t \ell'_z | \zeta_t \vec{\ell} \vec{s} | n_t \ell_t \ell_z > | s_z > C_{m'}^{tjn\ell\ell'_z \star} C_m^{tjn\ell\ell_z}$$

Les indices n_t et ℓ_t repèrent les niveaux de l'atome t sur lesquels est calculé le couplage ℓs.

Ce sont donc les composantes <u>contravariantes</u> C_m^{α} de ψ_m qui déterminent les éléments de matrice de H^{so} (α désignant l'ensemble des indices t,j,n,ℓ,ℓ_z). C_m^{α} peut se calculer à partir des composantes covariantes par :

$$C_m^{\alpha} = \sum_{\alpha'}^{\infty} V^{-1\,\alpha\alpha'} < \alpha' | \psi_m >$$

si V est la matrice (infinie) des recouvrements de toutes les orbitales atomiques. La définition (A-V-15) de l'opérateur H^{so} doit donc légèrement modifiée en :

$$H^{so} = P^{+}_{ex} \{ \sum_{t} \zeta_t (\sum_{j} \vec{\ell}_t \vec{s}) \} P_{ex} . \qquad \text{(A-V-16)}$$

Dans cette formule P_{ex} est l'opérateur (non hermitique) de projection sur les orbitales externes α défini par :

$$P_{ex} = \sum_{\alpha} |\alpha> (\sum_{\alpha'}^{\infty} V^{-1}_{\alpha\alpha'} <\alpha'|) \qquad \text{(A-V-17)}$$

b) Couplage ℓs sur la base $|\psi ki\mu m>$

La présentation précédente met l'accent sur chaque orbitale de chaque atome mais est peu utilisable. Pour obtenir des sommes finies on développe $|\psi_{ki\mu m}>$ en combinaisons symétrisées d'orbitales atomiques, notées $\phi^{ki\mu}_{tn\ell p}$ et construites de manière analogue à celle utilisée pour les combinaisons symétrisées de fonctions de coeur :

$$|\psi_{ki\mu m}> = |\phi^{ki\mu}_{tn\ell p}> C^{tn\ell p}_{kim} \qquad \text{(A-V-18)}$$

L'élément de matrice de H^{so} s'écrit alors :

$$<s'_z| <\psi_{ki'\mu'm'}|H^{so}|\psi_{ki\mu m}> |s_z>$$

$$= \sum_{t} \zeta_t \sum_{n_t} \sum_{\ell_t} \sum_{p'p} <s'_z|\phi^{ki'\mu'}_{tn_t\ell_t p'}| \sum_{j} \ell_{t_j} s |\phi^{ki\mu}_{tn_t\ell_t p}>|s_z>$$

$$\times C^{tn_t\ell_t p'*}_{ki'm'} C^{tn_t\ell_t p}_{kim} . \qquad \text{(A-V-19)}$$

Dans cette expression il faut déterminer les composantes contravariantes $C_{kim}^{tn_t \ell_t p}$ et les éléments X de la forme :

$$X = \langle s'_z \mid \langle \phi_{tn_t \ell_t p'}^{ki'\mu'} \mid \sum_j \ell_{t_j} s \mid \phi_{tn_t \ell_t p}^{ki\mu} \rangle \mid s_z \rangle \quad .$$

On peut se rappeler (cf A-II) qu'établir une base atomique standard se ramène à déterminer les N_α orbitales différentes qui apparaissent dans la maille élémentaire avec une phase θ_q^μ et une composante m_q^μ de ℓ_z au site t_q^μ, c'est-à-dire que :

$$\phi_{tn_t \ell_t p}^{ki\mu} = \frac{1}{\sqrt{NN_\alpha}} \sum_{T=1}^{N} \ell^{ikT} \sum_{q=1}^{N_\alpha} e^{i\theta_q^\mu} \mid m_q^\mu,\ t_q^\mu + T \rangle \quad .$$

Dans cette formule la fonction $\mid m_q^\mu,\ t_q^\mu + T \rangle$ est une orbitale $(n_t,\ \ell_t)$ centrée en $t_q^\mu + T$ et de composante $\ell_z = m_q^\mu$. Les quantités N_α, θ_q^μ, m_q^μ et t_q^μ sont tabulées une fois pour toutes, à (k,i,t,ℓ,μ) fixés. On trouve donc pour X la formule suivante :

$$X = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_{\alpha'}}} \left\{ \sum_{q=1}^{N_\alpha} \sum_{q'=1}^{N_{\alpha'}} e^{i(\theta_q^\mu - \theta_{q'}^{\mu'})} \delta(t_{q'}^{\mu'}, t_q^\mu) \langle s'_z \mid \langle m_{q'}^{\mu'} \mid \ell s \mid m_q^\mu \rangle \mid s_z \rangle \right\}$$

(A-V-20)

En tenant compte de la réductibilité des représentations $i_X D^{\frac{1}{2}}$, on

peut utiliser le théorème de Wigner-Eckart et écrire X sous la forme d'une somme de $r(kii't)$ termes :

$$X = \sum_{\rho=1}^{r(ki'it)} T^{k_o i'it\rho}_{\mu's'z,\mu sz} < p' \| O^k_\rho \| p > \qquad \text{(A-V-21)}$$

Les $r(k_o ii't)$ matrices $T^{k_o i'it\rho}$ sont déterminées numériquement par la formule (A-V-20) sans faire appel au groupe double. Les règles de sélection sont données ipso-facto par $r(ki'it)$.

Il reste à évaluer les composantes $C^{tn\ell p}_{ki\mu m}$. La formule (cf A-V-17) :

$$C^{tn\ell p}_{kim} = \Sigma \; V^{-1}_{tn\ell p, t'n'\ell'p} < \phi^{ki\mu}_{t'n'\ell'p'} | \psi_{ki\mu m} >$$

exige la connaissance préalable de toutes les orbitales atomiques, même inoccupées, pour pouvoir déterminer la matrice V ; aucune table n'en a été publiée. Il reste donc la solution qui consiste à rechercher la fonction ψ'_m composée uniquement d'orbitales tabulées et qui soit le plus proche possible de ψ_m . Adoptons une notation compacte ; soient :

. $| n >$ les fonctions $\varphi_{ki\mu n}$ de la base mixte ,

. $|\psi_m> = |n> b^n_m$,

. $| p >$ les combinaisons symétrisées d'orbitales atomiques tabulées $\phi^{ki\mu}_{tn\ell p}$ et

. $R_{pn} = <p|n>$ et $V_{pp'} = <p|p'>$. (A-V-22)

On recherche les composantes C^p_m d'une fonction $|\psi'_m> = |p> C^p_m$ approchée de ψ_m telle que la quantité $<\psi_m - \psi'_m | \psi_m - \psi'_m>$ soit minimale.

La norme de ψ'_m ne peut être supérieure à 1 .

On trouve pour C^p_m :

$$C^p_m = Z \; V^{-1}{}_{pp'} \; R_{p'n} \; b^n_m \qquad \text{(A-V-23)}$$

Le coefficient Z de normalisation est défini par :

$$Z^{-2} = \sup(1, \; b^{n*}_m \; R^*_{pn} \; V^{-1}{}_{pp'} \; R_{p'n'} \; b^{n'}_m)$$

Certaines fonctions sont communes aux deux bases $|n>$ et $|p>$, ce sont les combinaisons symétrisées de fonctions de coeur que l'on notera $|c>$. Si l'on réserve la dénomination $|n>$ aux ondes planes de la base mixte et $|e>$ aux orbitales externes on a :

$$V_{pc} = R_{pc} \qquad p \in \{c\} \cup \{e\}$$

$$C^c_m = Z \quad (b^c_m + V^{-1}{}_{cp} \; R_{pn} \; b^n_m)$$

$$C^e_m = Z \quad (V^{-1}{}_{ep} \; R_{pn} \; b^n_m)$$

Or les composantes b^n_m se déduisent de celles des vecteurs propres W_n de l'hamiltonien équivalent H' (cf appendice B) par :

$$b^{c}_{m} = N^{*}_{c'c} \; W^{c'}_{m}$$

$$b^{n}_{m} = W^{n}_{m} - s^{*}_{c'n} \; N^{*}_{c''c'} \; W^{c''}_{m}$$

Les composantes contravariantes C^{e}_{m} des orbitales externes sont donc données par :

$$C^{e}_{m} = Z \; (R^{e}_{n} \; W^{n}_{m} + R^{e}_{c} \; W^{c}_{m}) \qquad \text{(A-V-24)}$$

avec

$$\left.\begin{aligned} R^{e}_{n} &= V^{-1ep} \; R_{pn} \\ R^{e}_{c} &= - R^{e}_{n} \; s^{*}_{c'n} \; N^{*}_{cc'} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A-V-25)}$$

Les éléments de matrice H^{so} peuvent donc être évalués par l'ensemble des équations (A-V-19 à 25). La détermination de C^{e}_{m} pour toutes les fonctions externes (s,p ou d éventuellement) peut fournir des renseignements très intéressants sur la nature (au sens L C A O) des différentes bandes.

CHAPITRE VI

COEFFICIENTS DE COUPLAGE DANS LES GROUPES FINIS

THEOREME DE WIGNER-ECKART

Les coefficients de couplage sont les éléments d'une matrice de transformation unitaire qui permet de passer d'un espace produit de deux espaces sous-tendus par des bases standard, espace dans lequel les représentations de $\mathcal{H}$ sont réductibles, à un espace somme de sous-espaces sous-tendus, eux aussi, par une base standard.

Dans un premier temps nous présentons un moyen rapide pour calculer la matrice de transformation qui diagonalise par blocs une représentation réductible. Cette méthode ne suppose pas connues les fonctions de base et ne fait pas appel à une diagonalisation de matrices. Cette technique sera ensuite appliquée au calcul des coefficients de couplage. Ce travail en deux temps permet d'alléger la notation.

1) Décomposition d'une représentation réductible

- Soit R(U) une représentation réductible de $\mathcal{H}$ $(U \in \mathcal{H})$ de dimension d, non obligatoirement unitaire.

- Soit $\{ \overset{i}{\Gamma}(U) \}$ l'ensemble des représentations irréductibles de $\mathcal{H}$, de dimension d_i , non forcément unitaires.

-Ces matrices sont supposées connues.

Par la table de caractères de R , il est facile de connaitre sa décomposition en représentations irréductibles, notée symboliquement :

$$R = \sum_i n_i \overset{i}{\Gamma} \quad \text{avec :} \quad \sum_i n_i \, d_i = d \ . \tag{A-VI-1}$$

Soit A la matrice qui transforme R(U) en matrice diagonale par blocs irréductibles quel que soit U :

$$R(U) = A^{-1} \begin{pmatrix} \overset{i}{\Gamma}(U) & 0 & 0 \\ 0 & \overset{i'}{\Gamma}(U) & 0 \\ 0 & 0 & \overset{i''}{\Gamma}(U) \end{pmatrix} A \ .$$

Cette équation s'écrit plus rigoureusement :

$$R_{\ell\ell'}(U) = \sum_{\substack{in\mu \\ i'n'\mu'}} A^{-1}_{\ell,in\mu} \; \overset{i}{\Gamma}_{\mu\mu'}(U) \; \delta(i,i') \; \delta(n,n') \; A_{i'n'\mu',\ell'} \ . \tag{A-VI-2}$$

L'indice ligne (i n μ) de A est un indice triple dans lequel n sert à différencier les représentations qui apparaissent plusieurs fois ($1 \leqslant n \leqslant n_i$). Puisque A est inversible l'équation (A-VI-3) peut aussi s'écrire :

$$\sum_\ell A_{in\mu,\ell} \; R_{\ell\ell'}(U) = \sum_{\mu'} \overset{i}{\Gamma}_{\mu\mu'}(U) \; A_{in\mu',\ell'} \tag{A-VI-3}$$

Si l'on multiplie les deux termes de cette équation par $\Gamma^{i'}_{\nu'\nu}(U^{-1})$

et que l'on somme sur tous les éléments U , on trouve :

$$\sum_{\ell} A_{in\mu,\ell} P^{i'\nu\nu'}_{\ell\ell'} = A_{in\nu',\ell'} \delta(\mu,\nu) \delta(i,i') \qquad \text{(A-VI-4)}$$

en appliquant le théorème d'orthogonalité sur les éléments de matrice de représentations irréductibles et en posant :

$$P^{i\nu\nu'}_{\ell\ell'} = \frac{d_i}{h} \sum_{U \in \mathcal{H}} \Gamma^{i}_{\nu'\nu}(U^{-1}) R_{\ell\ell'}(U) \quad . \qquad \text{(A-VI-5)}$$

Ces quantités $P^{i\nu\nu'}_{\ell\ell'}$ ont des propriétés intéressantes :

$$\sum_{\ell'} P^{i\ \nu\nu'}_{\ell\ell'} P^{i'\mu\mu'}_{\ell'\ell''} = \frac{d_i\, d_i}{h^2} \sum_{U} \Gamma^{i}_{\nu'\nu}(U^{-1}) \sum_{U'} \Gamma^{i'}_{\mu'\mu}(U'^{-1}) \sum_{\ell'} R_{\ell'\ell}(U) R_{\ell'\ell''}(U') \ ;$$

$$\sum_{\ell'} P^{i\ \nu\nu'}_{\ell\ell'} P^{i'\mu\mu'}_{\ell'\ell''} = P^{i\nu\mu'}_{\ell\ell''} \delta(\nu',\mu) \delta(i,i')$$

(A-VI-6)

On peut donc considérer $P^{i\nu\nu'}$ comme une matrice carrée $(d \times d)$ pour laquelle i,ν et ν' sont des paramètres. A partir de l'équation (A-VI-4) on peut réécrire $P^{i\nu\nu'}$ en fonction des quantités $A_{in\nu,\ell}$:

$$P^{i\nu\nu'}_{\ell\ell'} = \sum_{n=1}^{n_i} A^{-1}_{\ell,in\nu} A_{in\nu',\ell'} \quad . \qquad \text{(A-VI-7)}$$

Ce qui donne la trace de $P^{i\nu\nu'}$:

$$Tr\ P^{i\nu\nu'} = n_i\ \delta(\nu,\nu') \qquad \text{(A-VI-8)}$$

Il sera utile par la suite d'examiner le cas particulier où $\nu=\nu'$ pour $P^{i\nu\nu'}$.

Ecrivons : $P^{i\nu} = P^{i\nu\nu}$. (A-VI-9)

Les propriétés (A-VI-6) et (A-VI-8) deviennent alors :

$$P^{i\nu}\ P^{i\nu} = P^{i\nu} \qquad \text{(A-VI-10)}$$

$$Tr(P^{i\nu}) = n_i \qquad \text{(A-VI-11)}$$

Les matrices $P^{i\nu}$ sont idempotentes et n'ont donc que deux valeurs propres différentes: 0 et 1 , cette dernière est n_i fois dégénérée .

On peut réinterpréter (A-VI-10) en écrivant que les vecteurs lignes de $P^{i\nu}$ sont vecteurs propres $P^{i\nu}$ avec la valeur propre 1. Ces d vecteurs lignes sous-tendent donc un sous-espace $E^{i\nu}$ à n_i dimensions. Soient $\ell(n')$, $1 \leqslant n' \leqslant n_i$, les numéros de ligne tels que les n_i vecteurs lignes $P^{i\nu}_{\ell(n')\ell'}$ soient indépendants $(1 \leqslant \ell' \leqslant d)$.

En réécrivant l'équation (A-VI-4) avec $P^{i\nu}$, on peut considérer les quantités $A_{in\nu,\ell}$ comme les d composantes d'un vecteur $A^{i\nu n}$ d'un espace à d dimensions :

$$\sum_{\ell} A_{in\nu,\ell}\ P^{i\nu}_{\ell\ell'} = A_{in\nu,\ell'} \qquad \text{(A-VI-12)}$$

Le vecteur $A^{i\nu n}$ est donc vecteur propre à gauche de $P^{i\nu}$ avec la valeur propre 1. Les n_i vecteurs $A^{i\nu n}$, $1 \leqslant n \leqslant n_i$, sous-tendent aussi le sous-espace $E^{i\nu}$ et sont des combinaisons des vecteurs lignes $P^{i\nu}_{\ell(n')\ell}$:

$$A_{in\nu,\ell'} = \sum_{n'=1}^{n_i} D_{nn'} \, P^{i\nu}_{\ell(n')\ell'} \qquad \text{(A-VI-13)}$$

Les coefficients $D_{nn'}$ sont arbitraires, on doit seulement avoir $\det(D_{nn'}) \neq 0$. Maintenant que les vecteurs $A^{i\nu n}$ sont déterminés (i et ν fixés), il reste à déterminer $A^{i\nu' n}$ d'une manière cohérente à partir de l'équation (A-VI-4).

$$A_{in\nu',\ell'} = \sum_{\ell''=1}^{d} A_{in\nu,\ell''} \, P^{i\nu\nu'}_{\ell''\ell'}$$

$$= \sum_{n'=1}^{n_i} D_{nn'} \sum_{\ell''=1}^{d} P^{i\nu}_{\ell(n')\ell''} \, P^{i\nu\nu'}_{\ell''\ell'}$$

En se servant de (A-VI-6) on obtient :

$$A_{in\nu',\ell'} = \sum_{n}^{n_i} D_{nn'} \, P^{i\nu\nu'}_{\ell\,(n')\ell'} \; . \qquad \text{(A-VI-14)}$$

On peut rassembler les résultats (A-VI-13) et (A-VI-14) en une seule équation qui utilise une grosse matrice rectangulaire $T^{i\nu}$ formée de la juxtaposition des matrices $P^{i\nu\nu'}$:

$$\overset{i\nu}{T} = [\ \overset{i\nu 1}{P}\ ,\ \overset{i\nu 2}{P}, \ldots,\ \overset{i\nu\nu}{P}, \ldots,\ \overset{i\nu d_i}{P}\ ]$$

Les quantités $A_{in\nu',\ell'}$ apparaissant dans la décomposition de R (cf A-VI-2) sont données par :

$$A_{in\nu',\ell'} = \sum_{n'=1}^{n_i} D_{nn'}\ \overset{i\nu}{T}_{\ell(n'),\ell'\nu'} \qquad \text{(A-VI-15)}$$

- La matrice $D(n_i,n_i)$ est quelconque non singulière.
- La matrice $\overset{i\nu}{T}\ (d,(d\times d_i))$ est définie par :

$$\overset{i\nu}{T}_{\ell,\ell'\nu'} = \frac{d_i}{h} \sum_{U \in \mathcal{H}} \overset{i}{\Gamma}_{\nu'\nu}(U^{-1})\ R_{\ell\ell'}(U) \qquad \text{(A-VI-16)}$$

- Les fonctions $\ell(n)$ sont telles que les vecteurs lignes $\ell(n)$ $(1 \leqslant n \leqslant n_i)$ de la matrice $\overset{i\nu}{T}$ soient indépendantes.
- Par la seule formulation on **voit** que le choix de ν est arbitraire.

Pour des raisons d'homogénéité on a remplacé l'indépendance des vecteurs lignes de $\overset{i\nu}{P}$ par celle de $\overset{i\nu}{T}$. $\overset{i\nu}{T}$ n'a que d_i lignes indépendantes en vertu de (A-VI-6) ou (A-VI-7). On a d'ailleurs $\overset{i\nu}{P}\ \overset{i\nu}{T} = \overset{i\nu}{T}$.

Le cas des groupes d'espaces et celui des représentations unitaires seront examinés à propos des coefficients de couplage.

2) Coefficients de couplage

Les états d'une base standard d'un groupe $\mathcal{H}$ sont notés $|a\ i\ \mu>$. La présence de l'indice (a) traduit le fait que i et μ ne suffisent pas toujours à définir une base complète.

$$U\ |a\ i\ \mu> \ = \ \sum_{\mu'} \ |a\ i\ \mu'> \ \Gamma^{i}_{\mu'\mu}(U) \qquad\qquad U \in \mathcal{H}$$

La base $|a\ i\ \nu>$ étant orthonormée la représentation irréductible Γ^{i} est unitaire.

Par définition les coefficients de couplage entre les représentations j et k d'une part et i d'autre part sont les éléments de matrice suivants :

$$<a\ i\ \mu|\ b\ j\ \nu>|\ c\ k\ \varepsilon> \quad .$$

Calculons $<a\ i\ \mu|U|\ b\ j\ \nu>|\ c\ k\ \varepsilon>$ de deux manières en utilisant le fait que l'opérateur hermitique conjugué de U est U^{-1} et que $\Gamma^{i}(U^{-1}) = \Gamma^{i}(U)^{+}$.

$$<a\ i\ \mu|U|\ b\ j\ \nu>|\ c\ k\ \varepsilon> \ = \ \sum_{\nu'\varepsilon'} <a\ i\ \mu|b\ j\ \nu'>|c\ k\ \varepsilon'> \Gamma^{j}_{\nu'\nu}(U)\ \Gamma^{k}_{\varepsilon'\varepsilon}(U) .$$

On a d'autre part :

$$<a\ i\ \mu|U|\ b\ j\ \nu>|\ c\ k\ \varepsilon> \ = \ <c\ k\ \varepsilon|\ <b\ j\ \nu|U^{+}|a\ i\ \mu>^{*}$$

$$= \Big(\sum_{\mu'} \ <c\ k\varepsilon|\ <b\ j\nu|a\ i\mu'> \Gamma^{i}_{\mu'\mu}(U^{-1})\Big)^{*} \ .$$

On aboutit à la relation suivante vraie quel que soit U :

$$\sum_{\mu'\varepsilon'} \langle a\ i\ \mu | b\ j\ \nu' \rangle | c\ k\ \varepsilon' \rangle\ \overset{j}{\Gamma}_{\nu'\nu}(U)\ \overset{k}{\Gamma}_{\varepsilon'\varepsilon} U = \tag{A-VI-17}$$

$$\sum_{\mu'} \overset{i}{\Gamma}_{\mu\mu'}(U)\ \langle a\ i\ \mu' | b\ j\ \nu \rangle | c\ k\ \varepsilon \rangle \ .$$

C'est exactement l'équation (A-VI-3) dans laquelle on aurait posé :

$$R_{\ell',\ell}(U) = R_{\nu'\varepsilon',\nu\varepsilon}(U) \equiv \overset{j}{\Gamma}_{\nu'\nu}(U)\ \overset{k}{\Gamma}_{\varepsilon'\varepsilon}(U)$$

L'indice ℓ est remplacé par l'indice double $\nu\varepsilon$. Puisque $\overset{j}{\Gamma}$ et $\overset{k}{\Gamma}$ sont unitaires, R l'est aussi et il suffit de reprendre les résultats du paragraphe précédent pour calculer les coefficients de couplage.

$$\langle a\ i\ \mu | b\ j\ \nu \rangle |\ c\ k\ \varepsilon \rangle = A_{in\mu,\nu\varepsilon}$$

A sera choisie unitaire puisque c'est possible. De même on utilisera le fait que $\Gamma(U^{-1}) = \Gamma(U)^{+}$ ce qui change un peu la définition (A-VI-16) de la matrice rectangulaire $\overset{i\nu}{T}$.

On trouve facilement les vecteurs de base de l'espace sous-tendu par les vecteurs lignes de $\overset{i\mu}{T}$ en créant une matrice $\overset{i}{T}$ carrée de dimensions $(d_i \times d_j \times d_k)^2$.

$$\overset{i}{T}_{\mu\nu\varepsilon,\mu'\nu'\varepsilon'} = \frac{1}{h} \sum_U \overset{i*}{\Gamma}_{\mu\mu'}(U) \overset{j}{\Gamma}_{\nu\nu'}(U) \overset{k}{\Gamma}_{\varepsilon\varepsilon'}(U) = \frac{1}{d_i} \overset{i\mu}{T}_{\nu\varepsilon,\mu'\nu'\varepsilon'}$$

(A-VI-18)

Cette matrice est constituée par toutes les matrices $\frac{1}{d_i} \overset{i\mu\mu'}{P}$.

C'est un projecteur sur la représentation identique que l'on aurait pu utiliser dès le début de ce chapitre au prix d'un trop grand nombre d'indices. On a :

$$\overset{i}{T}^2 = \overset{i}{T} \qquad \text{(cf A-VI-6)}$$

$$\overset{i}{T}^+ = \overset{i}{T} \qquad \text{(cf A-VI-18)}$$

En résumé : les coefficients de couplage $< a\ i\ \mu | b\ j\ \nu > | c\ k\ \varepsilon >$ sont les n_i vecteurs orthonormés que l'on peut construire à partir des seuls $d_j\ d_k$ premiers vecteurs lignes de la matrice $\overset{i}{T}_{\mu'\nu'\varepsilon',\mu\nu\varepsilon}$ définie en (A-VI-18) ; l'indice fixe μ' est choisi arbitrairement. L'orthogonalisation de Schmidt est facilitée par les propriétés de T :

- Un vecteur ligne est nul si et seulement si l'élément diagonal est nul :

$$\sum_{m'} |T_{mm'}|^2 = \sum_{m'} T_{mm'} T_{m'm} = T_{mm} \geqslant 0$$

- Le produit hermitique de 2 vecteurs ligne m et m' est donné par $T_{mm'}$:

$$\sum_{m''} T^*_{m'm''} T_{mm''} = T_{mm'}$$

En particulier deux vecteurs sont colinéaires si :

$$|T_{mm'}|^2 = T_{mm} T_{m'm'} \quad \text{(inégalité de Schwartz)}$$

Les indices b et c sont donc inutiles, l'indice a sert à décompter les n_i états de type i,μ .

Si les représentations j et k sont les mêmes il peut être intéressant de construire la base d'une manière symétrique ou antisymétrique mais cela sort du cadre de cette étude.

Si $\mathcal{H}$ est un groupe d'espace de la matrice $\overset{i}{T}$ n'est non nulle que si $\vec{k}_j + \vec{k}_k - \vec{k}_i = 0$. Les termes $\overset{i*}{\Gamma}(U)\ \overset{j}{\Gamma}(U)\ \overset{k}{\Gamma}(U)$ prennent alors les mêmes valeurs pour des éléments U ne différant entre eux que d'une translation primitive. Dans l'expression (A-VI-18), il suffit de sommer sur les éléments $U \in \{U_o\}$ dans lequel toutes les rotations du groupe ponctuel de $\mathcal{H}$ apparaissent une fois et une seule.

3) Théorème de Wigner-Eckart .

On peut démontrer rapidement le théorème de Wigner-Eckart en reprenant les arguments présentés ci-dessus. Il s'agit de démontrer que l'élément de matrice $< a\ i\ \mu | O_\nu | c\ i\ \varepsilon >$ est égal à la somme de n_i quantités indépendantes de μ, ν et ε multipliées par les coefficients de couplages $< n_i\ \mu | j\ \nu > | i\ \varepsilon >$. $\overset{j}{O}_\nu$ est un opérateur irréductible obéissant à :

$$U\ \overset{j}{O}_\mu\ U^{-1} = \sum_{\mu'} \overset{j}{O}_{\mu'}\ \overset{j}{\Gamma}_{\mu'\mu}(U) \ .$$

Si l'on calcule $< a\ i\ \mu | U\ \overset{j}{O}_\mu | a\ k\ \varepsilon >$ on aboutit à la relation suivante qui est vraie quelque soit U :

$$\sum_{\nu'\varepsilon'} < a\ i\ \mu | \overset{j}{O}_{\nu'} | c\ k\ \varepsilon' > \overset{j}{\Gamma}_{\nu'\nu}(U)\ \overset{k}{\Gamma}_{\varepsilon'\varepsilon}(U) = \sum_{\mu'} \overset{i}{\Gamma}_{\mu\mu'}(U) < ai\mu' | \overset{j}{O}_\nu | ck\varepsilon >$$

C'est strictement la relation (A-VI-17).

Les quantités $< a\ i\ \mu | \overset{j}{O}_\nu | c\ k\ \varepsilon >$ font partie du sous-espace vectoriel défini par les vecteurs ligne de $\overset{i}{T}$ et dont les coefficients de couplage forment la base :

$$< a\ i\ \mu | \overset{j}{O}_\nu | c\ k\ \varepsilon > = \sum_{n=1}^{n_i} \Lambda(n)\ < n\ i\ \mu | j\ \nu > | k\ \varepsilon > \ ;$$

$\Lambda(n)$ ne dépend pas de μ,ν,ε. On l'appelle l'élément de matrice réduit. En reprenant une notation des coefficients de couplage proche de celle des (3J) de Clebsh-Jordan on écrira le théorème de Wigner-Eckart sous la forme :

$$< a\ i\ \mu | O^{j}_{\nu} | c\ k\ \varepsilon > = \sum_{n=1}^{n_i} < \begin{matrix} i \\ \mu \end{matrix} | \begin{matrix} j & k \\ \nu & \varepsilon \end{matrix} >_n \ < a\ i || O^{j} || c\ k >_n$$

4) Calcul d'éléments de matrice d'un opérateur réductible

Dans les calculs de structure électronique apparaissent souvent des éléments de matrice de l'opérateur $\vec{P}$:

$$< a\ i\ \mu | P_\ell | c\ k\ \varepsilon >$$

Le théorème de Wigner-Eckart dit qu'il y a dépendance linéaire entre les différents $< a\ i\ \mu | P_\ell | c\ k\ \varepsilon >$ avec $1 \leqslant \mu \leqslant d_i$, $1 \leqslant \ell \leqslant 3$ et $1 \leqslant \varepsilon \leqslant d_k$. Compte tenu du fait de P_ℓ est réductible, nous voulons savoir :

- Quel est le nombre minimum r d'éléments de matrice à calculer explicitement pour obtenir la valeur des autres ?

-Lesquels sont à calculer, c'est à dire connaitre

$\mu(s)$, $\ell(s)$ et $\varepsilon(s)$ pour $1 \leqslant s \leqslant r$.

- La relation entre ceux que l'on a à calculer et les autres.

Ce savoir fait gagner un temps considérable dans les calculs par ordinateur. D'autre part une procédure automatique est avantageuse car la décomposition de l'opérateur réductible $\vec{P}$ est un cas particulier en chaque point de la zone de Brillouin.

Plus généralement soit un opérateur O quelconque, les différents opérateurs $U\,O\,U^{-1}$ que l'on obtient en faisant subir à O les différentes opérations du groupe de symétrie sous tendent un sous-espace vectoriel d'opérateurs dont les bases sont appelées O_ℓ .

On a :

$$U\ O_\ell\ U^{-1} = \sum_{\ell'} O_{\ell'}\ R_{\ell'\ell}(U) \quad , \quad 1 \leqslant \ell \leqslant d \qquad \text{(A-VI-19)}$$

Les matrices R ne peuvent être singulières puisque $\mathcal{H}$ est un groupe . On appelle opérateur tensoriel l'ensemble de ces d opérateurs. Les opérateurs de base et les matrices $R(U)$ sont à déterminer dans chaque cas particulier (cf chapitre V pour l'opérateur $\vec{P}$) .

L'opérateur O_ℓ est a priori réductible ; sa décomposition est :

$$O_\ell = \sum_{jn\nu} {}^{j}O_{n\nu}\ a_{jn\nu,\ell} \qquad \text{(A-VI-20)}$$

où la matrice a est inversible.

Des deux équations précédentes on obtient :

$$\sum_{\ell'} a_{jn\nu,\ell'}\ R_{\ell'\ell}(U) = \sum_{\nu'} {}^{j}\Gamma_{\nu\nu'}(U)\ a_{jn\nu',\ell} \quad .$$

Les coefficients $a_{jn\nu,\ell}$ obéissent à la même équation (A-VI-3) que A (qui est aussi non singulière) ; On peut les identifier.

Les éléments $a_{jn\nu,\ell}$ peuvent donc être déterminés suivant la procédure du paragraphe 1 à partir des matrices R. Les éléments de matrice de l'opérateur O_ℓ valent donc :

$$< a\ i\ \mu|O_\ell|c\ k\ \varepsilon > = \sum_{jn\nu} < \begin{matrix} i \\ \mu \end{matrix}| \begin{matrix} j & k \\ \nu & \varepsilon \end{matrix} >_n \ a_{jn\nu,\ell} \ < a\ i||\overset{j}{O}||k\ \varepsilon >_n \quad .$$

Cette relation peut s'écrire sous une forme matricielle :

$$O_{\mu\ell\varepsilon} = \sum_{jn} A_{\mu\ell\varepsilon,jn} \ O_{jn} \quad .$$

Dans cette expression on a posé :

$$O_{\mu\ell\varepsilon} = < a\ i\ \mu|O_\ell|c\ k\ \varepsilon > \quad ,$$

$$O_{jn} = < a\ i||\overset{j}{O}||k\ \varepsilon >_n \qquad \text{(élément de matrice réduit)}$$

et

$$A_{\mu\ell\varepsilon,jn} = \sum_{\nu} < \begin{matrix} i \\ \mu \end{matrix}| \begin{matrix} j & k \\ \nu & \varepsilon \end{matrix} >_n \ a_{jn\nu,\ell} \quad . \qquad \text{(A-VI-21)}$$

La matrice A est calculable et l'on peut en déterminer le rang r . Construisons alors une matrice C carrée, non singulière, de dimension (r×r) et dont les éléments sont :

$$C_{s\ s'} = A_{\mu(s)\ \ell(s)\ \varepsilon(s),\ j(s')\ n(s')} \ , \ 1 \leqslant \begin{matrix} s \\ s' \end{matrix} \leqslant r \ .$$

(A-VI-22)

On peut donc trouver tous les éléments de matrice $\langle a\ i\ \mu|O_\ell|c\ k\ \varepsilon\rangle$ à partir de r d'entre eux bien choisis et qui sont déterminés par $\mu(s)$, $\ell(s)$ et $\varepsilon(s)$ $(1 \leqslant s \leqslant r)$.

$$\langle a\ i\ \mu|O_\ell|c\ k\ \varepsilon\rangle = \sum_{s=1}^{r} B_{\mu\ell\varepsilon,s}\ \langle a\ i\ \mu(s)|O_{\ell(s)}|c\ k\ \varepsilon(s)\rangle \quad ,$$

avec $$B_{\mu\ell\varepsilon,s} = \sum_{s'=1}^{r} A_{\mu\ell\varepsilon,j(s')\ n(s')}\ (C^{-1})_{s's} \quad ,$$

A et C sont déterminés par (19,20,21 et 22) .

Le programme informatique qui construit les matrices de représentation irréductible (cf chapitre VII) détermine aussi les matrices B de l'opérateur $\vec{P}$ en tous points de haute symétrie et pour toutes les représentations et fournit les fonctions $\mu(s)$, $\ell(s)$ et $\varepsilon(s)$. Ces données sont stockées en fichier et utilisées par le programme de calcul de structure électronique, ce qui permet de calculer rapidement les éléments de matrice de $\vec{P}$ en coordonnées cartésiennes qui ignorent les symétries, tout en utilisant la théorie des groupes.

CHAPITRE VII

MATRICES DES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DE GROUPES FINIS

PERMUTATIONS PHASEES

1) Introduction.

Les calculs présentés au cours des chapitres précédents de l'appendice A supposent que les matrices de représentation irréductible des groupes d'espace, et pas seulement leurs traces, sont connues.

Contrairement aux groupes continus, O3 ou S U2 par exemple, dont les matrices de représentation $D^j_{mm'}$, sont "standardisées", il ne semble pas que les groupes finis ou assimilés puissent se prêter à un traitement général ; cela est sans doute dû à l'absence de générateurs infinitésimaux.

Les matrices de représentation de dimension inférieure à 4 peuvent souvent être établies lorsque l'ordre du groupe n'est pas trop élevé. C'est évident pour les représentations à une dimension qui se confondent avec leur trace. Les matrices de dimension 3 peuvent souvent être trouvées à partir des transformations dans R^3, de même que les représentations doubles peuvent parfois se déduire de $D^{1/2}$.

Nous avons constaté que les représentations ($d_j \geqslant 2$) non déterminées par une des méthodes présentées ci-dessus, se mettent parfois sous la

forme de matrices où il n'y a qu'un élément non nul par ligne et par colonne ; par exemple :

$$\begin{pmatrix} 0 & \omega \\ \omega & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

où : $\omega = e^{i\frac{2\pi}{3}}$

> Cette constatation ne prétend pas être générale. Elle n'est faite que sur les groupes que nous avons effectivement rencontrés : groupes finis de rotation ponctuelle et groupes d'espace.

Il a été vu par ailleurs que ces représentations conduisent à des résultats fort simples et sont donc utiles. Nous les avons appelées représentations en "Permutation Phasée" . Nous présentons ci-dessous quelques conditions nécessaires auxquelles doit satisfaire une représentation d'un groupe dont on connait les classes et les tables de caractères et de multiplication de classes, pour qu'elle puisse se mettre sous forme de permutation phasée. Ces conditions ne sont pas suffisantes au sens mathématique. Elles permettent néanmoins de proposer un nombre très restreint de possibilités dont on vérifie ou non la cohérence. L'ordinateur est parfois utile pour un groupe d'ordre élevé.

Nous avons pu trouver une solution en permutation phasée pour toutes les représentations des groupes simples (sans spin) d'espace ou ponctuels à l'exception, peu surprenante, du groupe de l'icosaèdre.

2) Représentation en permutation phasée.

Supposons qu'un ensemble de matrice $M(U)$ en permutation phasée soit une représentation irréductible j de dimension d_j du groupe $\mathcal{H}$ (d'ordre h et d'élément courant U) .

a) Définition .

Une matrice en permutation phasée doit, pour être unitaire , s'écrire :

$$M(U)_{\nu\nu'} = e^{i\varphi_U(\nu')}\,\delta(\nu\,,\rho_U(\nu')) \qquad \text{(A-VII-1)}$$

- $\rho_U(\nu')$ est une fonction entière bijective de ν' $(1 \leqslant \nu' \leqslant d_j)$; $\rho(\nu')$ définit la ligne où se trouve l'élément non nul de la colonne ν'.

- $\varphi(\nu')$ est la phase de l'élément non nul de la $\nu'^{\text{ième}}$ colonne.

b) Homomorphisme.

On peut écrire que $U \to M(U)$ est un homomorphisme .

$$M(UV)_{\nu\nu'} = \sum_{\mu=1}^{d_j} M(U)_{\nu\mu}\, M(V)_{\mu\nu'}$$

$$e^{i\varphi_{UV}(\nu')}\, \delta(\nu,\rho_{UV}(\nu')) = \sum_{\mu=1}^{d_j} e^{i(\varphi_U(\mu)+\varphi_V(\nu'))}\, \delta(\nu,\rho_U(\mu))\ \delta(\mu,\rho_V(\nu'))$$

$$= e^{i(\varphi_U(\rho_U(\nu'))+\varphi_V(\nu'))}\, \delta(\nu,\rho_U(\rho_V(\nu')))$$

On trouve les deux relations définissant l'homomorphisme :

$$\begin{cases} \rho_{UV}(\nu') = \rho_U(\rho_V(\nu')) & \text{(A-VII-2)} \\ \varphi_{UV}(\nu') = \varphi_U(\rho_V(\nu')) + \varphi_V(\nu') \pmod{2\Pi} & \text{(A-VII-3)} \end{cases}$$

Les fonctions ρ_U peuvent s'étudier indépendamment des conditions de phase alors que l'inverse n'est pas possible.

Si E est l'élément neutre de $\mathcal{H}$ on a :

$$\rho_E(\nu') = \nu' \quad ; \quad \varphi_E(\nu') = 0$$

$$\rho_{U^{-1}}(\nu') = \rho_U^{-1}(\nu') \; ; \; \varphi_{U^{-1}}(\nu') = -\varphi_U(\rho_U^{-1}(\nu')) \pmod{2\Pi}.$$

c) Irréductibilité.

Le point important, démontré au § d , est que :

Une représentation en permutation phasée, si elle est irréductible, ne peut avoir toutes ses phases nulles, exception faite de la représentation identique.

$$\sum_{U\in\mathcal{H}} M^{*}_{\nu\nu'}(U)\ M_{\nu\nu''}(U) = \sum_{U\in\mathcal{H}} e^{i(\varphi_U(\nu'')-\varphi_U(\nu'))}\ \delta(\nu,\rho_U(\nu'))\ \delta(\nu,\rho_V(\nu''))$$

$$= \delta(\nu',\nu'')\ \sum_{U}\ \delta(\nu,\rho_U(\nu'))\ .$$

Cette quantité est égale par ailleurs à $\frac{h}{d_j}\ \delta(\nu',\nu'')$ comme l'indique le théorème d'orthogonalité des éléments de matrice de représentation irréductible.

Ce qui donne :

$$\sum_{U\in\mathcal{H}}\ \delta(\nu,\ \rho_U(\nu')) = \frac{h}{d_j} \qquad \text{(A-VII-4)}$$

Cette relation, indépendante de ν et ν', signifie que, sur l'ensemble des h matrices M, il y a $\frac{h}{d_j}$ éléments $M_{\nu\nu'}$ non nuls ou encore que les éléments de matrice non nuls sont "uniformément répartis" dans le groupe.

Si un groupe a une représentation irréductible en permutation phasée, les opérations du groupe,

- ou bien laissent les fonctions de base de cette représentation invariantes à une phase près,
- ou bien les envoient " sans partage " sur une autre fonction de base.

d) Permutations phasées.

Les matrices de permutation $P(U)$ telles que :

$$P_{\nu\nu'}(U) = \delta(\nu, \rho_U(\nu')) \qquad \text{(A-VII-5)}$$

forment une représentation unitaire de $\mathcal{H}$ (A-VII-2) qui est réductible si $d_j \geqslant 2$. Dans cette décomposition, la représentation identique apparait une fois et une seule, en effet en utilisant (A-VII-4) on trouve :

$$\sum_{U\in\mathcal{H}} \mathrm{Tr}\, P(U) = \sum_{U\in\mathcal{H}} \sum_{\nu=1}^{d_j} \delta(\nu, \rho_U(\nu)) = \sum_{\nu=1}^{d_j} \frac{h}{d_j} = h \qquad \text{(A-VII-6)}$$

Si $d_j = 1$, $P(U)$ est la représentation identique.

3) Traces des permutations non phasées.

Les matrices $P(U)$ ont la double propriété de former une représentation et d'être des permutations.

- Le noyau $\mathcal{N}$ de l'homomorphisme $P(U)$ forme un sous-groupe invariant de $\mathcal{H}$. Soit n l'ordre de $\mathcal{N}$.

- L'ensemble des matrices de permutation $\{P(U)\}$ forme un sous-groupe Π du groupe des matrices de permutation de d_j objets. Dans l'application $P(U)$ chaque matrice $P \in \Pi$ apparait n fois . L'équation (A-VII-4) devient alors :

$$\sum_{P\in\Pi} P_{\nu\nu'} = \frac{h}{d_j n} = m \in \mathbb{N} \qquad \text{(A-VII-7)} .$$

- Le nombre de cycles d'ordre 1 d'une permutation ne peut être égal à $d_j - 1$. Ce nombre est égal à la trace de la matrice de permutation.

On peut regrouper ces faits en un critère qui permet de calculer les $Tr(P(U))$ et les composantes a_i de la représentation réductible $P(U)$.

Critère 1. Pour qu'une représentation irréductible j de dimension d_j et de caractère $\overset{j}{X}(U)$ du groupe $\mathcal{H}$ soit en permutation phasée, il nécessaire de trouver les entiers $Tr\ P(u)$ et a_i tels que :

- $\sum_i a_i\, d_i = d_j$ $\{ \begin{matrix} a_1 = 1 \\ a_i = \text{entier positif} \end{matrix}$

- $\sum_i a_i \overset{i}{X}(U) = Tr\ P(U)$

- $Tr\ P(U)$ entier $\neq d_j - 1$

- $Tr\ P(U) \geqslant |\overset{j}{X}(U)|$

- $Tr\ P(U) = d_j$ - si la classe de U ne contient qu'un élément
  - si $M(U)$ est diagonale a priori (par ex translation pour les groupes d'espace)
  - L'ensemble des U tel que $Tr\ P(U) = d_j$ a priori, forme un groupe $\mathcal{N}_o$ d'ordre n_o.
  - L'ensemble $\mathcal{N}$ d'ordre n des éléments U tels que $Tr\ P(U) = d_j$ doit former un

sous-groupe invariant. La vérification se fait en utilisant les coefficients de multiplication de classes, $\mathcal{N}$ est ipso facto invariant.

- Le nombre $m = \frac{h}{d_j . n}$ doit être entier.

- n est un nombre multiple de n_o .

Ce critère a un corollaire d'utilisation très simple :

Si $d_j \geqslant 2$ il doit exister au moins une représentation irréductible de dimension inférieure à d_j autre que la représentation identique.

Ainsi par exemple les dimensions des représentations du groupe de l'icosaèdre sont 1,3,3,4 et 5 ; les représentations de dimension 4 et 5 obéissent bien à ce critère mais ce n'est pas le cas de celles de dimension 3 qui ne peuvent être en permutation phasée.

Le critère 1 permet de déterminer un nombre très restreint (0,1 ou 2) de possibilités pour Tr P(U).

4) Détermination du groupe Π des permutations non phasées.

Le groupe quotient $\mathcal{H} / \mathcal{N}$ doit être isomorphe à un sous-groupe Π du groupe S_{d_j} des matrices de permutation de d_j objets. L'ordre de S_{d_j} est égal à $d_j !$ et celui de Π vaut p :

$$p = \frac{h}{n} = m\, d_j \quad . \qquad \text{(A-VII-8)}$$

Au début de ce chapitre, nous avions restreint cette étude aux groupes finis. Nous voyons qu'en réalité , c'est le nombre $p = \frac{h}{n}$ (ou m)

qui doit être fini. Ceci permet d'étendre aux groupes cristallographiques les représentations en permutation phasée. p doit être un sous multiple de $d_j!$.

Critère 2.

$$\frac{d_j!}{p} = \frac{(d_j-1)!}{m} \in \mathbb{N} \qquad \text{(A-VII-9)}$$

Cette relation, jointe à la relation A-VII-7, permet, avant d'appliquer la totalité du critère 1, de déterminer un nombre restreint de possibilités pour m, n et p en choisissant m parmi les diviseurs de $\frac{h}{d_j n_o}$.

Reprenons l'exemple de l'icosaèdre ($h = 60$ et $n_o = 1$) pour les représentations de dimension 4 et 5 .

d_j	4				5					
$\frac{h}{d_j n_o}$	15				12					
m	1	3	5	15	1	2	3	4	6	12
$\frac{(d_j-1)!}{m}$	6	2			24	12	8	6	4	2
$n = \frac{h}{d_j m}$	15	5			12	6	4	3	2	1
$p = \frac{h}{n}$	4	12			5	10	15	20	30	60

Parmi les valeurs de n possibles, on recherche celles qui correspondent à des ordres de sous-groupes invariants $\mathcal{H}$. On trouve alors que le groupe de l'icosaèdre n'a pas de représentation en permutation phasée de dimension 4 car il n'a pas de sous-groupe invariant $(n=1)$. Il en a une à $d_j=5$ avec $p=60$.

Il reste à déterminer le sous-groupe Π qui vérifie l'équation (A-VII-7) quels que soient ν et ν'. Les groupes S_{d_j} et A_{d_j} (permutations paires, $d_j>2$) satisfont à cette condition. Ils nous ont suffi et nous ne savons si d'autres sous-groupes de S_{d_j} répondent à cette équation. Il est cependant remarquable que S_{d_j} et A_{d_j} soient les seuls sous-groupes invariants de S_{d_j} ... L'isomorphisme de Π et de $\mathcal{H}/\mathcal{N}$ se constate souvent facilement, il sera de toutes façons vérifié lors de la recherche des phases $\varphi_U(\nu)$.

5) Détermination des phases $\varphi_U(\nu)$.

Il a été vu plus haut que ce sont les phases $\varphi_U(\nu)$, non toutes nulles, qui rendent la représentation irréductible. Nous ne proposons pas de méthode systématique pour les déterminer. Il suffit de faire un choix cohérent pour les générateurs du groupe.

Nous avons utilisé un ordinateur pour ce travail. Le groupe est d'abord construit à partir de ses générateurs. La table de multiplication est simultanément établie ce qui permet de déterminer les classes d'équivalence et les tables de caractère. Le groupe Π est alors choisi

par les critères 1 et 2 . A ce stade les phases $\varphi_U(\nu)$ des générateurs sont choisies par l'utilisateur et un programme vérifie si les matrices obtenues forment une représentation irréductible. Sinon un autre choix est fait. Cette procédure empirique est très rapide. L'utilisation de l'ordinateur permet d'éviter les erreurs de retranscription de données et d'oublier les différentes conventions de phase qu'emploient les divers auteurs de tables. Les règles de sélections et les coefficients de couplages sont automatiquement établies suivant la méthode présentée au chapitre (A-VI).

CHAPITRE VIII

VALEUR MOYENNE DE FONCTIONS SUR LA ZONE DE BRILLOUIN

POINTS SPECIAUX DE CHADI ET COHEN

Pour un solide ordonné il apparait souvent des intégrales du type suivant lors du calcul de certaines grandeurs mesurables :

$$\bar{g} = \frac{V_o}{(2\,\Pi)^3} \iiint_{BZ} g(k)\ d^3k \qquad \text{(A-VIII-1)}$$

Dans cette expression $g(k)$ est une fonctionnelle de $\psi_{kp}(r)$.

La fonction $g(k)$ a la périodicité du réseau réciproque et peut donc être développée en série de Fourier sur l'ensemble $\{T_m\}$ des vecteurs du réseau direct de norme non nulle.

$$g(k) = g_o + \sum_m g_m\ e^{ik.T_m} \qquad \text{(A-VIII-2)}$$

La fonction $g(k)$ peut dépendre d'autres paramètres : r pour la densité électronique ou ω pour les constantes diélectriques. Des deux équations précédentes on déduit que :

$$\bar{g} = g_o$$

1) Cas des fonctions à variations lentes,

Points spéciaux de Chadi et cohen

Chadi et Cohen /17/ont montré que si la série (A-VIII-2) est rapidement convergente, l'intégrale (A-VIII-1) peut être remplacée par une somme pondérée sur un ensemble de points de la zone de Brillouin. Ces auteurs ont démontré que cet ensemble ne dépend que de la symétrie du cristal et non de la fonction $g(k)$.

Présentons rapidement le raisonnement de Chadi et Cohen. La grandeur mesurable $\bar{g}$ est invariante si le cristal est soumis à l'une des opérations du groupe de symétrie. $\bar{g}$ est aussi indépendante du choix de phase sur les états $|\psi_{kp}>$. Soit $f(k)$ la projection de $g(k)$ sur la représentation identique du groupe $\mathcal{H}$:

$$f(k) = \frac{1}{h_R} \sum_R g(Rk) \qquad \text{(A-VIII-3)}$$

R étant l'élément courant du groupe ponctuel de $\mathcal{H}$ et h_R son ordre.

$$f(k) = f_o + \sum_n f_n A_n(k) \qquad \text{avec} \quad A_n(k) = \sum_R e^{ik.RT_n}. \qquad \text{(A-VIII-4)}$$

Les fonctions $A_n(k)$ effectuent une partition du réseau direct. Deux vecteurs T et T' sont dans la même classe s'il existe R tel que $T = RT'$.

On a :

$$\bar{f} = f_o = g_o = \bar{g}$$

Si l'on effectue une somme de termes $f(k_i)$ sur certains points k_i pondérés par les poids α_i on trouve :

$$\sum_{i=1}^{n_c} \alpha_i \, f(k_i) = f_o + \sum_n f_n \, B_n \quad ,$$

$$\text{avec} \begin{cases} \sum_i \alpha_i = 1 \quad , \\ \sum_i \alpha_i \, A_n(k_i) = B_n \quad . \end{cases} \qquad \text{(A-VIII-5)}$$

Pour que la sommation sur k_i remplace l'intégrale (A-VIII-1), quelle que soit la fonction $f(k)$, il faudrait que B_n soit nul tout n. C'est impossible mais, par contre, un petit nombre n_c de points bien choisis permet d'annuler la contribution B_n de beaucoup de classes de module $|T_n|$ le plus bas. Ces points sont calculés à partir des fonctions $A_n(k)$ qui ne dépendent que du groupe ponctuel du réseau.

Dans le cas d'un réseau hexagonal ces points spéciaux se trouvent aux noeuds d'un sous-réseau du réseau réciproque. Ceci fait penser à une généralisation à plusieurs dimensions du théorème de Shannon qui traiterait de l'échantillonnage optimal d'une fonction invariante sous les opérations d'un groupe d'espace.

2) Cas d'une fonction formée à partir de distribution de Dirac

Lors du calcul de densités d'état ou de partie imaginaire de fonction diélectrique $\varepsilon''(\omega)$, il apparait des expressions de la forme :

$$\frac{V_o}{2\,\Pi^3} \iiint_{BZ} F_p(k)\ \delta(E_p(k) - E)\ d^3k \qquad \text{(A-VIII-6)}$$

$E_p(k)$ est l'énergie de la bande numéro p ou l'écart d'énergie entre deux bandes ; dans ce dernier cas p est un indice double. $E_p(k)$ a la symétrie complète du réseau réciproque. On supposera qu'il en est de même pour $F_p(k)$. Ces deux fonctions ont des variations lentes. La présence du pic de Dirac ne rompt pas la symétrie mais l'approximation des points spéciaux tombe car la fonction $F_p(k)$ $\delta(E_p(k) - E)$ a des composantes non négligeables à toutes fréquences. La fonction δ peut être remplacée par une fonction plus "douce" $Z(x)$ lors de calculs numériques. Si $Z(x)$ est définie par :

$$Z(x) = \frac{1}{\Delta E} \quad \text{pour} \quad |x| < \frac{\Delta E}{2} \quad \text{et} \quad Z(x) = 0 \quad \text{ailleurs,}$$

on peut définir des portions de zone de Brillouin sur lesquelles la fonction $F_p(k)$ $Z(E_p(k) - E)$ est non nulle. On retrouve la formule de Van Hove en faisant tendre ΔE vers 0 /26/. Si l'on effectue la sommation sur plusieurs bandes p il apparait souvent un chevauchement de ces portions de zone de Brillouin ce qui atténue l'irrégularité de la fonction à intégrer. Mais dans le cas d'un extremum de bande cet effet de chevauchement peut ne plus jouer.

La solution la plus simple consiste à faire un échantillonnage plus dense de la zone de Brillouin ce qui augmente la durée des calculs. On peut aussi utiliser les résultats des calculs faits aux points spéciaux et les interpoler sur un grand nombre de points k. On peut écrire (cf A-VIII-4) :

$$E_p(k) - E_p^o = \sum_n^{\infty} A_n(k) \; E_p^n$$

C'est en particulier vrai pour les n_c points spéciaux k_i de Chadi et Cohen. Si l'on tronque la sommation à N termes de façon à ce que la matrice $A_n(k_i)$ (de dimension $n_c \times N$) soit de rang n_c, on peut définir une matrice B_{nj} telle que :

$$\sum_{n=1}^{N} A_n(k_i) \; B_{nj} = \delta_{jn} \quad , \qquad \text{(A-VIII-7)}$$

Ce qui permet de construire une fonction d'interpolation $E'_p(k)$ égale à $E_p(k)$ en chacun des points de Chadi et Cohen :

$$E'_p(k) = E_p^{o'} + \sum_{j=1}^{n_c} \left(\sum_{n=1}^{N} A_n(k) \; B_{nj} (E_p(k_j) - E_p^{o'} \right)$$

et d'obtenir une bonne valeur approchée de l'intégrale (A-VIII-6) si l'on prend : $E_p^{o'} = E_p^o$

$$\iiint F_p(k)\ \delta(E_p(k)-E)\ d^3k \simeq \iiint F'_p(k)\ Z(E'_p(k)-E)\ d^3k \qquad \text{(A-VIII-8)}$$

avec :

- $Z(x) = \frac{1}{\Delta E}$ pour $|x| < \frac{\Delta E}{2}$ et $Z(x) = 0$ ailleurs ,

- $F'_p(k) = F^o_p + \sum_{j=1}^{n_c} C_j(k)\ (F_p(k_j) - F^o_p)$,

- $F^o_p = \sum_{j=1}^{n_c} \alpha_j\ F_p(k_j)$,

- $C_j(k) = \sum_{n=1}^{N} A_n(k)\ B_{nj}$,

- $A_n(k)$ et B_{nj} étant définis en (A-VIII-4) et (A-VIII-7) ,

- $E'_p(k)$ et E^o_p étant définis de la même manière que $F'_p(k)$ et F^o_p .

L'intégration numérique ne se fait que sur un $h_R^{\text{ième}}$ de la zone de Brillouin puisque $C_j(k)$ a la symétrie du réseau réciproque.

La fonction d'interpolation est un développement limité de Fourier. L'emploi des points spéciaux conduit à pousser ce développement plus loin qu'avec des points quelconques et n'est utile que si une fonction à variations lentes doit être déterminée simultanément.

Appendice B

Hamiltonien autocohérent sur une base non-orthonormée

Introduction

Les états propres du système électronique sont développés sur une base mixte non orthonormée d'ondes planes et de fonctions atomiques de coeur. Dans cet appendice on verra que ce choix de base qui semble avoir rebuté certains, conduit à des formules très simples si l'on utilise la décomposition de Cholevski de la matrice de recouvrement des fonctions de base.

La dimension de la "sous-base" d'ondes planes est supposée être environ la même que celle d'un calcul par pseudo-potentiel et le nombre de fonctions de coeur de base, déterminé par des considérations de groupe (cf appendice A) est nettement plus faible que le nombre de fonctions de coeur par maille. La durée des calculs par ordinateur est peu augmentée par l'emploi de cette base mixte lorsqu'on la compare à celle exigée par une méthode de pseudopotentiel . Par contre, puisque l'hamiltonien proposé est valable pour tous les électrons, on tient compte ipso-facto du champ cristallin sur les fonctions de coeur. Les états de valence obtenus sont orthogonaux aux fonctions de coeur modifiées par l'environnement.

1) Equation aux valeurs propres

En chaque point k_o de haute symétrie et pour chaque représentation j, il faut résoudre une équation aux valeurs propres du type :

$$H \psi = E \psi \qquad (B-1)$$

Les fonctions propres sont développées sur une base finie non orthonormée $\{ |a> \}$ d'un espace $\mathcal{P}$.

$$\psi = |a> V^a$$

La matrice de l'opérateur H sur cette base est aussi notée H. L'équation (B-1) s'écrit alors matriciellement dans $\mathcal{E}$ sous la forme d'une équation aux valeurs propres généralisée dont la solution numérique est l'objet de cet appendice:

$$HV = E S V \qquad (B-2)$$

avec $H_{ab} = <a|H|b>$ et $S_{ab} = <a|b>$

Les matrices H et S sont hermitiques et comme les fonctions $|a>$ sont indépendantes, les valeurs propres de S sont strictement positives.

Certains auteurs ont proposé de prendre la racine carrée de S pour se ramener à une équation plus simple :

$$S = R^2$$

L'équation (B-2) peut donc s'écrire :

$$R\,(R^{-1}\,H\,R^{-1} - E\,I)\;R\,V = o$$

Comme R et R^{-1} sont hermitiques, la matrice $R^{-1}\,H\,R^{-1}$ l'est aussi et elle a les mêmes valeurs propres que l'opérateur H, ses vecteurs propres W sont égaux à $R\,V$.

Nous avons préféré utiliser un théorème de Cholesky /27/ stipulant que :

Toute matrice hermitique S ayant des valeurs propres strictement positives peut s'écrire :

$$S = L\,L^{+} \qquad \text{(B-3)}$$

L étant une matrice triangulaire inférieure (L_{ab}=o si b > a).

Le calcul numérique de L à partir de S est très rapide et ce serait déjà de ce fait une bonne raison pour employer cette décomposition. Comme nous le verrons, cette formulation permet en outre d'utiliser au mieux les caractéristiques de la base et même d'obtenir une simplification pour le problème autocohérent. (B-2) se transforme en une équation aux valeurs propres aisément soluble :

$$\text{(B-4)} \quad \begin{cases} H'\,W = E\,W & \text{avec :} \\ - \;\; H' = L^{-1}\,H\,L^{-1+} & \text{et} \\ - \;\; W = L^{+}\,V & \text{ou plutôt :} \quad V = L^{-1+}\,W \end{cases}$$

On notera que la matrice L^{-1} est aussi une matrice triangulaire inférieure.

2) Cas ou un sous-espace de $\mathcal{E}$ possède une base orthornormée

L'espace $\mathcal{E}$ sur lequel sont définies les équations (B 2,3 et 4) est la somme de deux espaces :

- Celui défini par des combinaisons symétrisées de fonctions atomiques de coeur de type $(k_o j\mu)$; cet espace a N_c dimensions. Les matrices H et S y seront repérées par un indice c .

- L'espace sous-tendu par N_p combinaisons symétrisées d'ondes planes et construites pour la même représentation $(k_o\, j\mu)$; il sera distingué par l'indice p .

Les matrices seront présentées sous la forme de quatre sous-matrices ; celles dont les éléments sont construits à gauche sur les fonctions de coeur et à droite sur les ondes planes seront désignées par une minuscule :

$$S = \begin{pmatrix} S_p & s^+ \\ s & S_c \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad H = \begin{pmatrix} H_p & h^+ \\ h & H_c \end{pmatrix} \qquad \text{(B-5)}$$

Puisque les ondes planes sont orthonormées on a : $S_p = I_p$

a) Calcul de L et L^{-1}

$$L = \begin{pmatrix} L_p & 0 \\ \ell & L_c \end{pmatrix}$$

L_p et L_c sont des matrices triangulaires inférieures.

L'équation (B-3) s'écrit alors :

$$L\,L^{+} = \begin{pmatrix} L_p & 0 \\ \ell & L_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_p^{+} & \ell^{+} \\ 0 & L_c^{+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_p & s^{+} \\ s & S_c \end{pmatrix}$$

Par identification on trouve : $L_p = I_p$,

$$\ell = s \quad \text{et}$$

$$L_c\,L_c^{+} = S_c - s\,s^{+} \qquad \text{(B-6)}$$

La décomposition de Cholevski ne s'applique qu'à la détermination de la "petite" sous-matrice L_c ce qui raccourcit d'autant le temps de résolution. On voit par ailleurs que si l'espace des ondes planes était complet, les matrices L_c seraient nulles en vertu de la relation de fermeture :

$$\langle \alpha | \beta \rangle - \sum_a \langle \alpha | a \rangle \langle a | \beta \rangle = 0$$

Ce n'est pas le cas mais les éléments des matrices S_c et s doivent être calculés avec précision pour ne pas avoir de grandes erreurs relatives sur L_c ou même des valeurs propres négatives ou nulles pour $S_c - s\,s^{+}$. De même par identification on détermine L^{-1} :

$$L^{-1} = \begin{pmatrix} I_p & 0 \\ -Ns & N \end{pmatrix} \quad \text{avec :}$$

$$N = L_c^{-1} \qquad \text{(B-7)}$$

La matrice N étant l'inverse de L_c , prend de grandes valeurs. C'est elle qui va assurer que les fonctions d'onde de valence sont orthogonales aux fonctions de coeur.

b) Hamiltonien équivalent H'

En appliquant la définition (B-4) on trouve que H' s'exprime en fonction de H_p, H_c, h, s et N suivant la formule :

$$H' = L^{-1} H L^{-1+} = \begin{pmatrix} H_p & (h^+ - H_p s^+)N^+ \\ N(h - sH_p) & N(H_c - (sh^+ + hs^+ - s H_p s^+))N^+ \end{pmatrix} \qquad (B\text{-}8)$$

N est une matrice triangulaire inférieure déterminée successivement par (B-5, 6 et 7)

2) Projection orthogonale d'un vecteur propre de H dans le sous-espaces des ondes planes .

La densité électronique et les éléments de matrice de l'opérateur P n'ont pas été évalués dans l'espace total $\mathcal{C}$ en raison de la difficulté des calculs (cf chapitre II). L'approximation consiste à projeter ψ sur le sous-espace des ondes planes ; lors de ce calcul, les indices latins désignent les ondes planes et les grecs, les fonctions de coeur.

$$| \psi > = | a > V_a + | \alpha > V_\alpha$$

Les composantes V se déduisent de celles du vecteur propre W par :

$$V = L^{-1+} W \quad \text{c'est-à-dire que :} \tag{B-9}$$

$$\begin{cases} V_a = W_a - (s^+ N^+)_{a\beta} W_\beta \\ V_\alpha = N^+_{\alpha\beta} W_\beta \end{cases}$$

La projection de ψ sur $|b>$ est donnée par :

$$< b|\psi > = V_b + < b|\alpha > V_\alpha$$

$$= W_b - (s^+ N^+)_{b\beta} W_\beta + s^+_{b\alpha} N^+_{\alpha\beta} W_\beta$$

$$< b|\psi > = W_b \tag{B-10}$$

Le passage par le vecteur V (cf B-9) est donc superflu, le vecteur W_b calculé lors de la recherche des vecteurs propres de H' fournit directement les composantes de la projection de ψ sur l'espace des ondes planes. Cela permet d'autre part indépendamment de critères énergiques de déterminer, parmi les vecteurs propres, lesquels correspondent à des états de valence, en effet comme W est normalisé on a :

$$\sum_a |W_a|^2 + \sum_\alpha |W_\alpha|^2 = 1$$

Nous avons constaté qu'il suffisait de prendre les états tels que :

$$\sum_a |W_a|^2 > 0,5 \tag{B-11}$$

pour être sûr d'avoir tous les états de valence et eux seuls.

Puisque la projection de ψ dans le sous-espace fini des ondes planes est censée représenter tout l'état ψ il faut renormaliser les vecteurs W_a. Malheureusement les projections de deux états orthogonaux ne sont plus strictement orthogonales entre elles. En fait ceci ne se traduit que par une erreur relative minime sur la densité électronique (moins de 1/1000) et sur les forces d'oscillateur.

4) Hamiltonien autocohérent équivalent.

Au départ de chaque étape du calcul itératif il est donné une densité électronique dont on tire un potentiel et par conséquent un hamiltonien.

a) Hamiltonien de départ.

Le but de ce travail n'est pas de déterminer avec précision la sous-matrice H_c et nous utiliserons les résultats des calculs autocohérents faits sur les atomes isolés. En début d'itération, on choisit une densité électronique et une base $\{|\alpha>\}$ telles que lors de la première recherche de fonctions propres les états de coeur s'expriment seulement sur $|\alpha>$ (cf chapitre II). Matriciellement cette condition s'écrit :

$$\begin{pmatrix} H_p & h^+ \\ h & H_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ V_c \end{pmatrix} = \lambda_c \begin{pmatrix} I_p & s^+ \\ s & S_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ V_c \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} H_c \quad V_c = S_c \, V_c \, \lambda_c \\ h^+ \quad V_c = s^+ \, V_c \, \lambda_c \end{cases}$$

Comme il y a autant d'états de coeur (V_c) que de fonctions $|\alpha>$, la matrice M_c formée par tous les vecteurs colonnes (V_c) est carrée et régulière. En appelant D_c la matrice diagonale des valeurs propres, les deux expressions précédentes deviennent :

$$\begin{cases} H_c \quad M_c = S_c \, M_c \, D_c \\ h^{1+} \quad M_c = s^+ \, M_c \, D_c \end{cases}$$

La matrice h s'obtient simplement dans la base $|\alpha>$ à partir de H_c :

$$h = H_c \, S_c^{-1} \, s \qquad \text{(B-12)}$$

La sous-matrice H_p se calcule, elle, à partir de la densité électronique. Le fait que les matrices h et H_c ne semble pas dépendre de la densité de départ n'est que formel. En réalité c'est un acte de foi en la validité des calculs autocohérents faits par d'autres pour les atomes isolés. Les sous-matrices de l'hamiltonien équivalent H' sont données par (B-8) . Elles obéissent à la relation :

$$h' = N_s \, h'^+ \, N_s + H'_c \, N_s - N_s \, H'_p$$

b) Hamiltonien équivalent à la $n^{ième}$ étape de l'itération

L'hamiltonien H^n au début de la $n^{ième}$ étape peut s'écrire

$$H^n = H + V^n$$

Puisque V^n est connu par sa série de Fourier, nous allons utiliser la base complète des ondes planes qui se subdivise en deux sous-ensembles : celui des fonctions $|a>$ déjà employées dans la base mixte et celui formé par les autres notées $|a'>$. Posons les matrices :

- $s' = (<\alpha|a'>)$ $\quad (N_c \times \infty)$ (B-13)
- $V_p = (<a|V^n|b>)$ $\quad (N_p \times N_p)$ (B-14)
- $V_{p'} = (<a'|V^n|b'>)$ $\quad (\infty \times \infty)$ (B-15)
- $V_{pp'} = (<a|V^n|b'>$ $\quad (N_p \times \infty)$ (B-16)

$$\text{et} \quad V_{p'p} = V_{pp'}^{+}$$

La relation de fermeture s'écrit :

$$S_c = ss^{+} + s's'^{+}$$

Le produit $s's'^{+}$ d'après (B-6) et (B-7) peut s'exprimer en fonction de N :

$$s's'^{+} = S_c - ss^{+} = L_c L_c^{+} = N^{-1} N^{-1+}$$

Si l'on pose :

$$M = Ns' \quad , \qquad \text{(B-17)}$$

les matrices rectangulaires $(N_c \times \infty)$ M ont la propriété suivante :

$$MM^+ = I_c \qquad \text{(B-18)}$$

Les sous matrices h^n et H_c^n de la matrice H^n s'écrivent alors en fonction des matrices ci-dessus, en utilisant la base complète des ondes planes .

$$\begin{cases} h^n = h + sV_p + s'V_{p'p} \\ H_c^n = H_c + sV_p s^+ + s'V_{p'p} s^+ + sV_{pp'} s'^+ + s'V_{p'} s'^+ \\ H_p^n = H_p + V_p \end{cases}$$

Les sous-matrices h'^n et $H_c'^n$ de l'hamiltonien (cf B-8) sont définies par :

$$\begin{cases} h'^n = N(h^n - s H_p^n) \\ H'^n_c = N(H_c^n - s h^{n+} - h^n s^+ + s H_p^n s^+) N^+ \\ H'^n_p = H_p^n \end{cases}$$

En regroupant ces deux systèmes d'équations, on obtient des expressions rigoureuses forts simples qui relient les hamiltoniens équivalents à des pas différents de l'itération :

$$\left.\begin{aligned} H'^{n}_{p} &= H^{n}_{p} \\ h'^{n} &= h' + M V_{p'p} \\ H'^{n}_{c} &= H'_{c} + M V_{p'} M^{+} \end{aligned}\right\} \qquad (B\text{-}19)$$

L'intérêt qu'il y a à utiliser un hamiltonien équivalent issu de la décomposition de Cholesvki est évident dans cet ensemble de trois formules.

- L'hamiltonien H'^{n}_{p} se déduit simplement de la densité électronique.
- Les matrices h'^{n} et H'^{n}_{c} faisant intervenir la base des fonctions de coeur sont pratiquement invariantes au cours de l'itération. L'approximation physique, discutée au chapitre II , se traduit par deux termes $MV'_{p'p}$ et $M V_{p'} M^{+}$ bien visibles.

On peut rappeler aussi comme argument en faveur de cette formulation la simplicité de l'équation de projection (B-10).

Bibliographie

1) W.B. Pearson : Acta cryst. 17, 1 (1964) 13.

2) F.R. Gamble : J. Solid State Chem. 9 (1974), 358.

3) M. Postel et J.G. Riess : La recherche. 90 (1978), 584-5.

4) L.I. Tatarinova, Yu.K. Aouleitner, et Z.G. Pinsker : Kristallographia, 1, n°5 (1956), 537-41.

5) H. Hahn : Angew. Chem. 65, 238 (1953)

6) W. Schubert, E. Dörre et M. Kluge : Z. Metallk, 46, 216 (1955)

7) H. Hahn et G. Frank : Z. Anorg. allgem. Chem. 278 (1955), 340-8.

8) A. Kuhn, A. Chevy et R. Chevalier : Acta Cryst. (1976), B 32, 983-4 .

9) J.C.J.M. Terhell et R.M.A. Lieth : (1971) Phys. Stat. Sol.(a), 5, 719-24.

10) J.C.J.M. Terhell et R.M.A. Lieth : (1972) Phys. Stat. Sol. (a), 10, 529.

11) F. Jellinek et H. Hahn : Z. Naturf. 16, 713 (1961).

12) A. Kuhn, R. Chevalier et A. Rimsky : Acta Cryst. (1975) B31, 2841-2.

13) S.A. Semiletov : Kristallografija 3 (1958) 288.

14) B. Celustka et S. Popovic : J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 287.

15) J. Rigoult, A. Rimsky et A. Kuhn : Acta Cryst.(1980) B 36, 916-8.

16) A. Chevy, A. Kuhn et M.S. Martin : J. Cryst. Growth, 38 (1977) 118-22.

17) D.J. Chadi et M.L. Cohen: Phys. Rev. B8, 5747-53 (1973)

18) E. Clementi : "Tables of atomic Functions", IBMJ. Res. Dev., Supp. 9, 2(1965).

19) E. Clementi : J. Chem. Phys. 41, (1964), 295-315.

20) C. Roetti et E. Clementi : NAPS document n°02314, 67 pages (1974)

21) R.E. Watson et A.S. Freeman : Phys. Rev. 123, 2, 521-6 (1961)

22) P.S. Bagus, T.L. Gilbert et C.C.J. Roothaan : J. Chem. Phys. (U.S.A.), Vol 56 n°10 pp. 5165-6 (1972) et supplément déposé au NAPS.

23) J.P. Desclaux : Atomic Data and nuclear Data Tables, Vol 13-3, 312-33, (1973).

24) Preuss : Integraltafeln der Quantenchemie (1955)

25) R.J. Elliott : in "Polarons and excitons" Oliver and Boyd (1962), pp 269-293.

26) L.van Hove : Phys. Rev. 89 (1953), 1189.

27) R.S. Martin, G. Peters et J.H. Wilkinson : p.9, Handbook for Automatic Computation, Vol II, Wilkinson-Reinsch, Springer Verlag (1971).

28) P. Hohenberg et W. Kohn : Phys. Rev., 136, B, 864-71, (1964)

29) W. Kohn et L.J. Sham : Phys. Rev., 140, A, 1133-8, (1965)

30) L. Hedin et B.I. Lundqvist : J. Phys. C, Solid State Phys., Vol 4, 2064-83 (1971).

31) K.S. Singwi, A. Sjölander, M.P. Tosi et R.H. Land : Phys. Rev. B,1, 1044-53, (1970)

32) A. Zunger et A.J. Freeman : Phys. Rev., B 15, 4716-37 (1977)

33) A. Zunger et A.J. Freeman : Phys. Rev., B 16, 906-24 (1977)

34) D.R. Penn : Phys. Rev. 128, 2093 (1962)

35) P. Thiry, Thèse, Université P. et M. Curie (1976)

36) P. Thiry, Y. Pétroff, R. Pinchaux, C. Guillot, Y. Ballu, J. Leconte, J. Paigné et F. Lévy : Solid State Comm., 22, 685 (1977).

37) G. Margaritondo, J.E. Rowe et S.B. Christman : Phys. Rev., B 15, 3844-54, (1977)

38) R.H. Williams, G.P. Williams, C. Narris, M.R. Howells et I.H. Munro : J. Phys. C : Solid St Phys. 7. L 29 (1974)

39) F.R. Shepherd et P.M. Williams : Phys. Rev. B 12 (1975)

40) R.H. Williams, I.T. Mc Govern, R.B. Murray et H Howells : Phys. Stat. Solidi (b) 73, 307 (1976)

41) P.M. Williams : Nuovo Cimento, 38 B 216 (1977)

42) S.P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. Mc Feely et D.A. Shirley : Solid State Comm, 17, 463 (1975)

43) J.M. Thomas, I. Adams, R.H. Williams et M. Barber:J. Chem. Soc. Faraday Trans. II , 68, 755 (1972)

44) F.Bassani et G. Pastori Parravicini : Nuovo Cim. 50 B 95 (1967)

45) S. Nagel, A. Baldereschi et K. Maske : J. Phys. C, Solid State Phys. Vol 12, 1625-39 (1979)

46) A. Bourdon : Thèse de 3ème cycle,Université P. et M. Curie et J. de phys. Colloque C 3 , n°4, 35, pp 261-67 (1974)

47) H. Kamimura, K. Nakao : J. Phys. Soc.Japan 24, 1313 (1968)

48) J.V.Mc Canny et R.B Murray : J. Phys. C ; Solid St.Phys. 10,211 (1977)

49) M. Schlüter:Nuovo Cim. 13 B , 313 (1973)

50) Y. Depeursinge : Nuovo Cim. 38 B, 153 (1977)

51) Physics and Chemistry of Materials with layered Structures Vol 4, Optical and electrical properties edited by P.A Lee, D. Reidel Publishing company/Dordrecht-Holland/ (1976)

52) A. Balzarotti, R. Girlanda, V. Grusso, E. Doni, F. Antonangeli et M. Piacentini : Can. J. Phys. , 56, 700 (1978)

53) F. Khelladi : Thèse de 3ème cycle,Université P. et M. Curie (1971)

54) A. Balzarotti et M. Piacentini : Solid Stat. Comm. Vol 10 p 421-425 (1972)

55) A. Bosacchi, B. Bosacchi et S. Franchi : Phys. Rev. Letters Vol 36, 18 p.1086-9 (1976)

56) E. Aulich, J.L. Brebner et E. Mooser : Phys. Stat. Sol. 31, 129 (1969)

57) A. Mercier, E. Mooser et J.P. Voitchovsky : J. of Luminescence, 7, 241-66 (1973)

58) M.I. Karaman et V.P. Mushinskii : Sov. Phys. Semi-cond. Vol 9, n°7, 934-6 (1976)

59) J.L. Brebner : J. Phys. Chem. Solids, 25, 1427 (1964)

60) Y. Ishii, Y. Sasaki, C. Hamaguchi et J. Nakai : Solid St. Comm. Vol 17 p. 451-4 (1975)

61) Y. Sasaki, C. Hamaguchi et J. Nakai : Japan. J. of Applied Phys. Vol 14, n°4, p.494-8 (1975)

62) D. Bianchi, U. Emiliani et P. Podini : Phys. Stat. Sol. (b) 68, 435 (1975)

63) Ph. Schmid et J.P. Voitchovsky : Phys. Stat. Sol. (b) 65, 249 (1974)

64) G. Ottaviani, C. Canali, F. Nava, Ph. Schmid, E. Mooser, R. Minder et I. Zschokke : Solid. State Comm. Vol 14 p.933-6 (1974)

65) C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo et L. Vasanelli : Solid State Comm. Vol 19 p.339-42 (1976)

66) Y. Depeursinge;Nuovo Cim. Vol 38 B, n°2 p.153 (1977)

67) A. Bourdon et F. Khelladi : Solid State Comm. 9, 1715 (1971)

68) R. Le Toullec, N. Piccoli, M. Mejatty et M. Balkanski : Nuovo Cim. Vol 38 B, n°2 p.159 (1977)

69) M. Grandolfo, F. Somma et P. Vecchia : Phys. Rev. B Vol 5, n°2, p.428 (1972)

70) F. Bassani, D.L. Greenaway et G. Fisher : Proc. 7th Int. Conf. Phys. Semi Cond. Paris (1964)

71) R. Mamy, L. Martin, G. Lévesque et C. Raisin : Phys. Stat. Sol. (b)62, 201 (1974)

72) M. Schlüter , J. Camassel, S. Kohn, J.P. Voitchovsky, Y.R. Shen et M.L. Cohen : Phys. Rev. B Vol 13 n°8 p.3534 (1976)

73) M. Piacentini, C.G. Olson, A. Balzarotti, R. Girlanda, V. Grasso, et E. Doni : Nuovo Cim. Vol. 54 B n°1 p.248 (1979)

74) P. Soukiassian, J. Cazaux et J. Perrin : Phys. Stat. Sol (b) 66, 151 (1974)

75) P.C. Leung, G. Andermann, W.G. Spitzer et C.A. Mead : J. Phys. Chem. Solids Vol. 27 pp.849-55 (1966)

76) D. Brust : Phys. Rev. B Vol. 5 n°5 pp.435-42 (1972)

77) E. Mooser, I.C. Schlüter et M. Schlüter : J. Phys. Chem. Solids Vol. 35 pp. 1269-84 (1974)

78) A. Kuhn, A. Bourdon, J. Rigoult et A. Rimsky : Phys. Rev. B Vol 25, n°6 pp.4081-88 (1982)

79) N. Kuroda et Y. Nishina : J. Phys. Soc. Jpn Vol.50 n°9 pp.2969-77 (1981)

80) A. Nakanishi et T. Matsubara : J. Phys. Soc. Jpn Vol.51 n°5 pp.1339-40 (1982)

81) A. Nakanishi et T Matsubara : J. Phys. Soc. Jpn Vol.51 n°10 pp.3219-27 (1982).